

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/050776 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 5/08,
167/06, 175/14

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012319

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. November 2003 (05.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 56 265.2 3. Dezember 2002 (03.12.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): ALLARD, Maxime [DE/DE]; York Ring 15, 48165 Münster (DE). REHER, Thomas [DE/DE]; Marktallee 8, 48165 Münster (DE). KAUFFER, Dominique [DE/DE]; Clara-Schumann-Str. 18, 48317 Drensteinfurt (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COATING MATERIAL, METHOD FOR PRODUCTION AND USE THEREOF FOR PRODUCTION OF ADHESIVE, CORROSION-RESISTANT COATINGS

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSSTOFF, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG HAFTFESTER, KORROSIONSHEMMENDER BESCHICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a liquid coating material, hardened with actinic radiation, completely or essentially free of organic solvents in the form of an oil-in-water dispersion with a pH value < 5, comprising: (A) at least one component selected from the group of low molecular weight oligomeric and polymeric organic compounds with at least one group which may be activated by actinic radiation and air and oxidative drying alkyd resins, (B) at least one acid ester of polyphosphoric acid and at least one compound (b 1) with at least one hydroxy group and at least one group activated by actinic radiation, (C) at least one acid ester of monophosphoric acid and at least one compound (c 1) with at least one hydroxy group and at least one group activated by actinic radiation and (D) at least one acid corrosion-inhibiting pigment based on polyphosphoric acid. The invention further relates to a method for production and use thereof as coil-coating primer.

(57) Zusammenfassung: Mit aktinischer Strahlung härtpbarer, von organischen Lösemitteln im wesentlichen oder völlig freier, flüssiger Beschichtungsstoff in Form einer Wasser-in-Öl-Dispersion und eines pH-Werts < 5, enthaltend (A) mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus niedermolekularen, oligomeren und polymeren organischen Verbindungen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe enthalten, sowie luft- und oxidativ trocknenden Alkydharzen, (B) mindestens einen sauren Ester von Polyphosphorsäure und mindestens einer Verbindung (b 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, (C) mindestens einen sauren Ester von Monophosphorsäure und mindestens einer Verbindung (c 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, und (D) mindestens ein saures, korrosionshemmendes Pigment auf der Basis von Polyphosphorsäure; Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Coil-Coating-Primer.

Beschichtungsstoff, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Herstellung haftfester, korrosionshemmender Beschichtungen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen, mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung eines mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffs. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des neuen Beschichtungsstoffs oder des mit
- 10 Hilfe des neuen Verfahrens hergestellten Beschichtungsstoffs für die Herstellung haftfester, korrosionshemmender Beschichtungen, insbesondere Coils-Coatings, speziell Primerschichten.

- Um haftfeste, korrosionshemmende Beschichtungen auf Metallbändern
- 15 oder Coils, insbesondere aus den üblichen und bekannten Gebrauchsmetallen, wie Zink, Aluminium oder blanker, galvanisierter, elektroverzinkter und phosphatierter Stahl, mit Hilfe des Coils-Coatings-Verfahrens (Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 617, »Walzlackierung«, und Seite
- 20 55, »Bandbeschichtung«) zu erzielen, ist es notwendig, die Oberfläche der Metallbänder einer Vorbehandlung zu unterziehen. Dies stellt aber im Rahmen des Coils-Coatings-Verfahrens einen zusätzlichen Verfahrensschritt dar, auf den man aber aus wirtschaftlichen und technischen Gründen verzichten möchte.

25

- Bekanntermaßen dienen Primerschichten der Haftvermittlung zwischen der Metalloberfläche und den darüber liegenden Beschichtungen. Sie können auch in gewissem Umfang zum Korrosionsschutz beitragen. Üblicherweise werden sie aus pigmentierten, lösemittelhaltigen, thermisch
- 30 härtbaren Beschichtungsstoffen hergestellt. Dies erfordert aber aufwendige Anlagen zum Absaugen und Entsorgen der emittierten

Lösemittel, und die Coils müssen auf hohe Temperaturen ("peak metal temperatures", PMT) aufgeheizt werden, um die applizierten Beschichtungsstoffe in der für das Coil-Coating-Verfahren notwendigen Geschwindigkeit auszuhärten. Es wäre daher in hohem Maße
5 wünschenswert, lösemittelfreie, mit aktinischer Strahlung rasch härtbare Beschichtungsstoffe für die Herstellung von Primerschichten zur Verfügung zu haben.

Pigmentfreie, lösemittelfreie, mit aktinischer Strahlung härtbare
10 Beschichtungsstoffe (100%-Systeme) sind grundsätzlich bekannt. Werden diese Beschichtungsstoffe aber so hoch pigmentiert, wie es für einen ausreichenden Korrosionsschutz eigentlich notwendig wäre, werden sie zu viskos, um beim Coil-Coatings-Verfahren mit Hilfe des Walzauftrags problemlos oder überhaupt appliziert zu werden. Stattdessen müssen
15 höhere Applikationstemperaturen und/oder vergleichsweise aufwendige Extrusionsanlagen mit Breitschlitzdüsen angewandt werden, was beides von Nachteil für das Coil-Coatings-Verfahren ist.

Um einen guten Schutz vor Weisskorrosion, d.h. der Bildung von
20 Zinkcarbonat aus Zinkoxid und atmosphärischem Kohlendioxid und Wasser, von Zink oder verzinkten Oberflächen mit Hilfe von lösemittelfreien, strahlenhärtbaren Beschichtungsstoffen alleine zu gewähren, müssten diese die rasche Bildung einer Zinkphosphatschicht auf der Metalloberfläche fördern. Dies wäre aber nur bei einem pH-Wert <
25 4 der Fall.

Dann könnten jedoch die üblichen und bekannten, chromatfreien, korrosionshemmenden Pigmente auf der Basis von Phosphaten und Silikaten nicht mehr eingesetzt werden, denn diese sind basisch und rufen
30 eine hohe Viskosität und thixotropes Verhalten der Beschichtungsstoffe hervor.

Die üblichen und bekannten, strahlenhärtbaren, wässrigen Dispersionen dagegen werden stets mit Aminen neutralisiert, was die Weisskorrosion fördert. Sie haben einen vergleichsweise niedrigen Festkörpergehalt im Bereich von etwa 35 bis 40 Gew.-%; was zu einem besonders hohen Energieaufwand für das schnelle Verdampfen ("flash-off") des Wassers führt. Nicht zuletzt bleiben die resultierenden Beschichtungen thermoplastisch und sind daher als Primerschichten nicht geeignet.

10 Die üblichen und bekannten, strahlenhärtbaren, wässrigen Dispersionen auf der Basis von acrylatgruppenhaltigen Oligomeren sind zwar leicht sauer und haben einen etwas höheren Festkörpergehalt im Bereich von etwa 50 Gew.-%, sie haben aber einen sehr hohen Gehalt an oberflächenaktiven Verbindungen, wie Netzmittel und Emulgatoren. Sie 15 reduzieren die Zwischenschichthaftung und die Korrosionsschutzwirkung und können im Grunde nur als Additive zur Erhöhung der Oberflächenreaktivität der Pigmente und der Verbesserung ihrer Dispergierung dienen.

20 Die üblichen und bekannten, strahlenhärtbaren Dispersionen auf der Basis von Polyacrylsäure enthalten zahlreiche freie Carboxylgruppen und koagulieren daher sofort in sauren, wässrigen Medien.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen, pigmentierten, mit 25 aktinischer Strahlung härtbaren, von organischen Lösemitteln im wesentlichen oder völlig freien Beschichtungsstoff bereitzustellen, der die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern der sich leicht herstellen lässt, hochreaktiv und dennoch lagerstabil ist, sich besonders leicht und problemlos insbesondere im Rahmen des Coils- 30 Coatings-Verfahrens applizieren lässt und bei niedrigen Härtungstemperaturen sehr rasch und ohne Emission flüchtiger

- organischer Verbindungen ausgehärtet werden kann und Beschichtungen, insbesondere Coil-Coatings, speziell Primerlackierungen, liefert, die auch auf nicht vorbehandelten Metalloberflächen, insbesondere der Oberfläche von Gebrauchsmetallen, wie Zink, Aluminium oder blanker, galvanisierter, elektroverzinkter und phosphatierter Stahl, eine besonders hohe Haftung, eine besonders hohe Zwischenschichthftung zu den darüber liegenden Beschichtungen und eine hervorragende Korrosionsschutzwirkung, insbesondere gegen Weisskorrosion, haben.
- 10 Demgemäß wurde der neue, mit aktinischer Strahlung härtbare, von organischen Lösemitteln im wesentlichen oder völlig freie, flüssige Beschichtungsstoff in Form einer Wasser-in-Öl-Dispersion und eines pH-Werts < 5 gefunden, enthaltend
- 15 (A) mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus niedermolekularen, oligomeren und polymeren organischen Verbindungen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe enthalten, sowie luft- und oxidativ trocknenden Alkydharzen,
- 20 (B) mindestens einen sauren Ester von Polyphosphorsäure und mindestens einer Verbindung (b 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe,
- 25 (C) mindestens einen sauren Ester von Monophosphorsäure und mindestens einer Verbindung (c 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, und

- (D) mindestens ein saures, korrosionshemmendes Pigment auf der Basis von Polyphosphorsäure.

Im Folgenden wird der neue Beschichtungsstoffe als »erfindungsgemäßer
5 Beschichtungsstoff« bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs durch Vermischen seiner Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden Mischung gefunden,
10 bei dem man

(1) mindestens ein Pigment (D) in einem Teil von mindestens einem Ester (B), mindestens einem Ester (C), Wasser sowie einem Teil des Bestandteils oder der Bestandteile (A) vermischt und die
15 resultierende Mischung auf einem Mahlaggregat mahlt, wodurch eine Pigmentanreicherung (1) resultiert, und

(2) einen weiteren Teil des Bestandteils oder der Bestandteile (A) sowie einen weiteren Teil von mindestens einem Ester (C) miteinander vermischt und die resultierende Mischung
20 homogenisiert, wodurch die Komplettiermischung (2) resultiert,

(3) wonach man die Pigmentanreicherung (1) und die Komplettiermischung (2) miteinander vermischt und die
25 resultierende Mischung homogenisiert, wodurch der Beschichtungsstoff (3) resultiert.

Im Folgenden wird das neue Verfahren als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs und des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte.

Insbesondere war es überraschend, dass die erfindungsgemäß bezweckte Korrosionsschutzwirkung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs mit Hilfe von Pigmenten (D), die ursprünglich für völlig andere Anwendungszwecke, wie etwa die Härtung von Wasserglas (vgl. Th. Staffel, F. Wahl, S. Weber und R. Glaum, »Kälte und Feuchte - na und? Polymere Aluminiumphosphate als Wasserglashärter«, Farbe & Lack, Jahrgang 108, Heft 10, Seiten 103 bis 109, 2002), vorgesehen waren, erreicht werden konnte.

15

Noch mehr war es überraschend, dass der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufwies, sondern sich leicht herstellen ließ, hochreaktiv und dennoch lagerstabil war, sich besonders leicht und problemlos insbesondere im Rahmen des Coils-Coatings-Verfahrens applizieren ließ und bei niedrigen Härtungstemperaturen sehr rasch und ohne Emission flüchtiger organischer Verbindungen ausgehärtet werden konnte und Beschichtungen, insbesondere Coil-Coatings, speziell Primerlackierungen, lieferte, die auch auf nicht vorbehandelten Metalloberflächen, insbesondere der Oberfläche von Gebrauchsmetallen, wie Zink, Aluminium oder blanker, galvanisierter, elektroverzinkter und phosphatierter Stahl, eine besonders hohe Haftung, eine besonders hohe Zwischenschichthaftung zu den darüber liegenden Beschichtungen und eine hervorragende Korrosionsschutzwirkung, insbesondere gegen Weisskorrosion, hatte.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist flüssig, d. h., er enthält zwar feste, nichtflüssige Bestandteile, er ist aber bei Raumtemperatur und unter den üblichen und bekannten Bedingungen der Herstellung, der Lagerung und der Applikation in einem fluiden Zustand, sodass er mit Hilfe der
5 üblichen und bekannten, beim Coil-Coating-Verfahren angewandten Applikationsmethoden verarbeitet werden kann.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff liegt als eine Wasser-in-Öl-Dispersion vor, bei der die diskontinuierliche wässrige Phase in der
10 kontinuierlichen organischen Phase feinteilig dispergiert ist. Der Durchmesser der Tröpfchen der wässrigen Phase kann breit variieren; vorzugsweise liegt er bei 10 nm bis 1000 µm, insbesondere 100 nm bis 800 µm. Die Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs sind ihrer Hydrophilie oder Hydrophobie (vgl. Römpp Online, 2002,
15 »Hydrophobie«, »Hydrophilie«) entsprechend über die wässrige Phase und organischen Phase verteilt oder liegen als separate feste Phase vor.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff bzw. seine wässrige Phase weist einen pH-Wert < 5 , vorzugsweise < 4 und insbesondere von 3 bis
20 3,5 auf.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist im wesentlichen oder völlig frei von organischen Lösemitteln. D. h., dass sein Gehalt an organischen Lösemitteln < 5 , vorzugsweise < 3 und bevorzugt < 1 Gew.-% ist.
25 Insbesondere liegt der Gehalt unterhalb der Nachweisgrenzen der üblichen und bekannten qualitativen und quantitativen Nachweismethoden für organische Lösemittel.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält mindestens einen
30 Bestandteil, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

niedermolekularen, oligomeren und polymeren, organischen Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere eine oder mindestens zwei, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe(n) enthalten, sowie luft- und oxidativ trocknenden Alkydharzen.

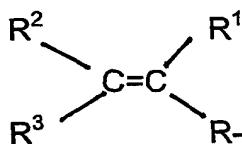
5

Unter aktinischer Strahlung ist elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, Alphastrahlung, Betastrahlung, 10 Protonenstrahlung oder Neutronenstrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, zu verstehen.

Die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen enthalten mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung.

15 Hierunter wird eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder 20 Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifach-Bindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen und -Dreifachbindungen vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß 25 bevorzugt verwendet. Besonders vorteilhaft sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, weswegen sie besonders bevorzugt verwendet werden. Der Kürze halber werden sie im Folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.

30 Vorzugsweise sind die Doppelbindungen in Gruppen der allgemeinen Formel I enthalten:



(I),

5

In der allgemeinen Formel I haben die Variablen die folgende Bedeutung:

10 R Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung zum Kohlenstoffatom einer Carbonyloxygruppe und zweibindiger organischer Rest, vorzugsweise Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung; und

R¹, R² und R³ Wasserstoffatom und organischer Rest;

15

wobei mindestens zwei der Reste R, R¹, R² und R³ cyclisch miteinander verknüpft sein können.

20 Beispiele geeigneter zweibindiger organischer Reste R enthalten Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Arylgruppen oder sie bestehen aus diesen. Gut geeignete Alkylgruppen enthalten ein Kohlenstoffatom oder 2 bis 6 Kohlenstoffatome. Gut geeignete Cycloalkylgruppen enthalten 4 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome. Gut geeignete Arylgruppen enthalten 6 bis 10, insbesondere sechs, Kohlenstoffatome.

25

Beispiele geeigneter organischer Reste R¹, R² und R³ enthalten Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Arylgruppen oder sie bestehen aus diesen. Gut geeignete Alkylgruppen enthalten ein Kohlenstoffatom oder 2 bis 6 Kohlenstoffatome. Gut geeignete Cycloalkylgruppen enthalten 4 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome. Gut geeignete Arylgruppen enthalten 6 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome.

30

Die organischen Reste R, R¹, R² und R³ können substituiert oder unsubstituiert sein. Die Substituenten dürfen jedoch nicht die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens stören und/oder die
5 Aktivierung der Gruppen mit aktinischer Strahlung inhibieren. Vorzugsweise sind die organischen Reste R, R¹, R² und R³ unsubstituiert.

Beispiele für besonders gut geeignete Gruppen der allgemeinen Formel I sind Vinyl-, 1-Methylvinyl-, 1-Ethylvinyl-, Propen-1-yl, Styryl-,
10 Cyclohexenyl-, Endomethylencyclohexyl-, Norbornenyl- und Dicyclopentadienylgruppen, insbesondere Vinylgruppen.

Demnach handelt es sich bei den besonders bevorzugten, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen um (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-,
15 Cinnamat-, Cyclohexencarboxylat-, Endomethylencyclohexancarboxylat-, Norbornencarboxylat- und Dicyclopentadiencarboxylatgruppen, insbesondere aber (Meth)Acrylatgruppen.

Beispiele gut geeigneter niedermolekularer Verbindungen (A) sind übliche
20 und bekannte Reaktivverdünner (vgl. Römpp Online, 2002, »Reaktivverdünner«). Vorzugsweise werden die Reaktivverdünner aus der Gruppe, bestehend aus Isobornylacrylat, Dicyclopentenyl-oxoethylacrylat, N-(2-Methacryloyloleth-1-yl)ethylenharnstoff, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Ethylenglykoldiacrylat
25 und Diethylenglykoldiacrylat, ausgewählt. Insbesondere werden alle der genannten Reaktivverdünner (A) eingesetzt.

Oligomere organische Verbindungen (A) enthalten im allgemeinen 2 bis 15 monomere Bausteine; polymere organische Verbindungen (A)
30 enthalten im allgemeinen mehr als 10 monomere Bausteine (vgl. auch Römpp Online, 2002, »Oligomere«, »Polymere«).

Die oligomeren und polymeren organischen Verbindungen (A) können den unterschiedlichsten Oligomer- und Polymerklassen entstammen. Beispiele geeigneter Oligomer- und Polymerklassen sind statistisch, alternierend
5 und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute Polyadditionsharze, Polykondensationsharze und (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457,
10 »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze«, verwiesen.

Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder
15 Polykondensationsharze (A) sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide.

Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate (A) sind
20 (Meth)Acrylat(co)polymerisate und Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylat(co)polymerisate.

Besonders bevorzugt werden Oligo- und Polyurethane (A) eingesetzt. Diese sind erhältlich aus üblichen und bekannten Diisocyanaten und
25 Polyisocyanaten und Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen, mit aktinischer Strahlung härtbaren Gruppen enthalten.

Als Diisocyanate und Polyisocyanate kommen grundsätzlich alle der üblichen und bekannten, auf dem Lackgebiet verwendeten aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-aromatischen und/oder cycloaliphatisch-aromatischen

5 Diisocyanate und Polyisocyanate und Polyisocyanataddukte in Betracht, welche auch als Lackpolyisocyanate bezeichnet werden.

Beispiele geeigneter Beispiele geeigneter Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan),

10 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-

15 cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, flüssiges Dicyclohexylmethan-4,4'-

20 diisocyanat eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, das durch Phosgenierung von Isomerengemischen des Bis(4-aminocyclohexyl)methans oder durch fraktionierte Kristallisation von handelsüblichem Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan gemäß den Patentschriften DE 44 14 032 A 1, GB 1220717

25 A, DE 16 18 795 A 1 oder DE 17 93 785 A 1 erhältlich ist; Trimethyldiisocyanat, Tetramethyldiisocyanat, Pentamethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Ethylethyldiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptamethyldiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung

30 DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 A und WO 97/49747 A beschrieben werden, insbesondere 2-

Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, m-Tetramethylxylylendiisocyanat (= 1,3-Bis-(2-isocyanatoprop-2-yl)-benzol, Toluylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate auf Basis der vorstehend beschriebenen Diisocyanate sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an mindestens einem der vorstehend beschriebenen Diisocyanate hergestellt worden sind, und/oder Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretidiongruppen enthaltende Polyisocyanate. Bevorzugt werden Polyisocyanate verwendet, die im statistischen Mittel 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 mPas aufweisen. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

20

Beispiele geeigneter Herstellungsverfahren sind beispielsweise aus dem Patentschriften CA 2,163,591 A, US-A-4,419,513, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A1, DE 40 15 155 A1, EP 0 303 150 A1, EP 0 496 208 A1, EP 0 524 500 A1, EP 0 566 037 A1, US 5,258,482 A1, US 5,290,902 A1, EP 0 649 806 A1, DE 42 29 183 A1 oder EP 0 531 820 A1 bekannt.

Außerdem kommen die hochviskosen Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 198 28 935 A1 beschrieben werden, in Betracht.

30

Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und primäre und sekundäre Aminogruppen, insbesondere Hydroxylgruppen.

- 5 Beispiele besonders gut geeigneter Verbindungen, die eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe enthalten, sind Monomere, welche mindestens eine Hydroxyl- oder Aminogruppe pro Molekül tragen, wie
- 10 - Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder
- 15 Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-,
- 20 , 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat,
- 25 -monofumarat oder -monoitaconat; Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern;
- olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol;

- Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether;
- 5 - Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann
10 während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, umgesetzt wird;
- 15 - Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methyliminoethylacrylat; und/oder
- Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und
20 anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder -cycloalkylestern der (Meth)Acrylsäure und/oder weiterer hydroxylgruppehaltiger Monomere.
- 25 Insbesondere wird 4-Hydroxybutylacrylat verwendet.

Die Umsetzung der Diisocyanate und Polyisocyanate mit den Verbindungen mit mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren

Gruppe bietet keine methodischen Besonderheiten, sondern wird beispielsweise, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 96/23836 A beschrieben, durchgeführt.

- 5 Luft- und oxidativ trocknende Alkydharze (A), wie Leinöl-, Sojaöl-, Safloröl- oder Ricinen-Alkydharze, sind an sich bekannte Verbindungen und werden beispielsweise Römp Online, 2002, »Alkydharze«, beschrieben. Vorzugsweise werden Alkydharze einer Öllänge oder Ölgehalts von 20 bis 60%, insbesondere 25 bis 60%. 45 bis 65, insbesondere 48 bis 60 Equ.-
- 10 %, der in den ungesättigten Fettsäureresten des Alkydharzes (A) vorhandenen olefinisch ungesättigten Doppelbindungen sind konjugiert. Wegen seiner Öllänge oder Ölgehalts wird das Alkydharz auch als mittelöliges oder mittelfettes Alkydharz bezeichnet.
- 15 Die ungesättigten Fettsäurereste der Alkydharze (A) leiten sich ab von ungesättigten Fettsäuren, wie Lauroleinsäure (Dodecensäure), Myristoleinsäure (Tetradecensäure), Palmitoleinsäure (Hexadecensäure), Ölsäure (Octadecensäure), Gadoleinsäure (Eicosensäure), Erucasäure (Docosensäure), Ricinolsäure (12-Hydroxy- octadecensäure), Linolsäure
- 20 (Octadecensäure), Linolensäure (Octadecatriensäure), Elaeostearinsäure, Eicosapentensäure oder Docosahexaensäure, die in pflanzlichen und tierischen Ölen, wie Rizinusöl, dehydratisiertes Rizinusöl (Castor Oil), Kokosöl, Palmöl, Erdnussöl, Baumwollöl, Sojabohnenöl, Safloröl, Sonnenblumenöl, OH-Sonnenblumenöl, Leinöl, erucareiches und
- 25 erucaarmes Rüböl, Holzöl, Oiticicaöl, Schmalz, Talk, Spermöl und Heringsöl, vorkommen bzw. sich hieraus gewinnen lassen.

Die ungesättigten Fettsäuren sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma UNIQEMA unter den Marken Prifac ® oder

30 Dedico ®, der Firma Henkel unter der Marke Isomerginsäure ® oder der Firma Akzo unter der Marke Nouracid ® vertrieben.

Der Gehalt an Fettsäureresten (Öllange) und an Fettsäureresten mit konjugierten Doppelbindungen kann vom Fachmann leicht über die Menge an Fettsäuren insgesamt und über das Verhältnis von olefinisch ungesättigten Fettsäuren ohne konjugierte Doppelbindungen zu olefinisch ungesättigten Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen eingestellt werden.

Bekanntermaßen werden die Alkydharze (A) aus Polyolen und mehrwertigen Carbonsäuren und den vorstehend genannten, oxidativ trocknenden Fettsäuren hergestellt.

Beispiele geeigneter mehrwertiger Alkohol sind Glyzerin, Pentaerythrit, Trimethylolethan und Trimethylolpropan.

Beispiele geeigneter mehrwertiger Carbonsäuren sind Tetra- und Hexahydrophthalsäure, Methylnadic Acid, Methylendomethylen- und 3,6-Endomethylentetrahydrophthalsäure sowie die entsprechenden Anhydride dieser Säuren.

Die Alkydharze (A) können auch mit mindestens einer Modifizierungskomponente, wie Öle, Naturharze, Phenolharze, Acrylatharze, Styrol, Epoxidharze, Siliconharze oder Isocyanate, modifiziert sein.

Die Alkydharze (A) sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise unter der Marke Alkydal ® R 35 von der Firma Bayer AG, Italkyd ® R35 von der Firma Multi Resin vertrieben. Vorzugsweise sind die Alkydharze (A) im vorstehend beschriebenen Sinne lösemittelfrei bzw. beispielsweise werden durch Destillation von organischen Lösemitteln befreit.

Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe enthalten die vorstehend beschriebenen Reaktivverdünner (A), die Oligomeren und Polymeren (A) und die Alkydharze (A).

5

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält mindestens einen, insbesondere einen, sauren Ester von Polyphosphorsäure und mindestens einer Verbindung (b 1), enthaltend mindestens eine, insbesondere eine, Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer

10 Strahlung aktivierbare Gruppe. Beispiele geeigneter, mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Gruppen sind die vorstehend beschriebenen. Der Gehalt der Polyphosphorsäure an Diphosphorpentoxid kann breit variieren; vorzugsweise liegt er bei 60 bis 95, bevorzugt 70 bis 95 und insbesondere 70 bis 90 Gew.-%.

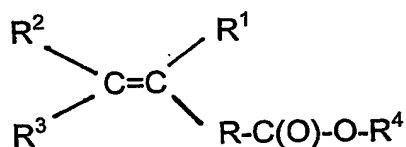
15

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält des Weiteren mindestens einen, insbesondere einen, sauren Ester von Monophosphorsäure und mindestens einer Verbindung (c 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer

20 Strahlung aktivierbare Gruppe. Beispiele geeigneter, mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Gruppen sind die vorstehend beschriebenen.

Gut geeignete Verbindungen (b 1) und (c 1) werden aus der Gruppe, bestehend aus Carbonsäureester der allgemeinen Formel II:

25



(II),

worin die Variablen R , R^1 , R^2 und R^3 die vorstehend angegebene Bedeutung haben und die Variable R^4 für einen hydroxylgruppenhaltigen, einbindigen organischen Rest steht;

5 ausgewählt.

Vorzugsweise enthält der einbindige organische Rest R^4 mindestens einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenhaltigen Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten, oder er
10 besteht hieraus. Bevorzugt werden Alkylreste R^4 eingesetzt. Besonders bevorzugt ist der hydroxylgruppenhaltige Alkylrest R^4 ein Hydroxyethylrest, ein 2- oder 3-Hydroxypropylrest, ein 4-Hydroxybutylrest oder ein omega-Hydroxyoligocaprolactylrest.

15 Beispiele besonders gut geeigneter Verbindungen (b 1) sind 4-Hydroxybutylacrylat und Oligocaprolactonmonoacrylat, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 250 bis 500. Beispiele besonders gut geeigneter Ester (B) der Polyphosphorsäure sind 4-Acryloylbut-1-yl-polyphosphat und omega-Acryloyl-oligocaprolacton-1-yl-
20 polyphosphat.

Beispiele besonders gut geeigneter Verbindungen (c 1) sind Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat. Beispiele besonders gut geeigneter Ester (C) der Monophosphorsäure sind 2-
25 Methacryloyleth-1-yl-phosphat und 3-Methacryloylprop-1-yl-phosphat. Die Ester (C) sind handelsübliche Produkte die unter der Marke Sipomer® von der Firma Rhodia als Netzmittel oder Emulgatoren vertrieben werden.

Nicht zuletzt enthält der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff
30 mindestens ein, insbesondere einen, saures, korrosionshemmendes Pigment auf der Basis von Polyphosphorsäure. Vorzugsweise werden

Aluminium- und Zinkpolyphosphate verwendet. Aluminiumpolyphosphate sind übliche und bekannte Produkte und werden beispielsweise unter der Marke Targon ® HS von BK Giulini vertrieben. Zinkpolyphosphate sind aus Polyphosphorsäure und Zinkoxid erhältlich. Vorzugsweise werden sie
5 als wässrige Suspension eingesetzt.

Darüber hinaus kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff noch mindestens einen Zusatzstoff (E), insbesondere mindestens zwei Zusatzstoffe (E), in wirksamen Mengen enthalten.

10

Vorzugsweise wird Zusatzstoff (E) aus der Gruppe, bestehend aus Polyphosphorsäure, Trockenstoffen, von den Pigmenten (D) verschiedenen, organischen und anorganischen, farbigen und unbunten, optisch effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden
15 und fluoreszierenden Pigmenten, transparenten und opaken, organischen und anorganischen Füllstoffen, Nanopartikeln, Antiabsetzmitteln, von den Bestandteilen (A) verschiedenen, oligomeren und polymeren Bindemitteln, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Photoinitiatoren, Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren,
20 Entschäumern, von den Bestandteilen (C) verschiedenen Emulgatoren und Netzmitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, Filmbildungsmitteln, rheologiesteuernenden Additiven und Flammschutzmitteln; ausgewählt.

Besonders vorteilhafte Beschichtungsstoffe enthalten Polyphosphorsäure,
25 Trockenstoffe, Photoinitiatoren, Nanopartikel, wie Aerosile, als Antiabsetzmittel und von den Bestandteilen (C) verschiedenen Emulgatoren und Netzmitteln.

Der Gehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs an den
30 vorstehend beschriebenen Bestandteilen kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls.

Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, bezogen auf den Festkörper, d. h. die Summe der Bestandteile, die die aus dem Beschichtungsstoff hergestellten Beschichtungen aufbauen, 1 bis 10, 5 bevorzugt 1,5 bis 8 insbesondere 2 bis 6 Gew.-% an organisch gebundenem Diphosphorpentoxid. Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, bezogen auf den Festkörper 5 bis 30, bevorzugt 8 bis 25 und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% an organisch gebundenem Diphosphorpentoxid.

10

Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, jeweils bezogen auf seine Gesamtmenge, bei 70 bis 99, bevorzugt 75 bis 95 und insbesondere 70 bis 95 Gew.-%. Vorzugsweise liegt der Wassergehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, jeweils bezogen auf seine Gesamtmenge, bei 1 bis 15 30, bevorzugt 5 bis 25 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

Vorzugsweise liegt das Mengenverhältnis von Pigment (D) zu Bestandteil (A) bei $(D) : (A) = 1 : 0,5$ bis $1 : 10$, bevorzugt $1 : 1$ bis $1 : 8$ und 20 insbesondere $1 : 1,5$ bis $1 : 6$.

Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe enthalten, jeweils bezogen auf ihre Festkörper,

- 25 - vorzugsweise 5 bis 35, bevorzugt 6 bis 30 und insbesondere 7 bis 25 Gew.-% eines Alkydharzes (A),
- vorzugsweise 5 bis 35, bevorzugt 6 bis 30 und insbesondere 7 bis 25 Gew.-% eines Oligourethans (A),

30

- vorzugsweise 15 bis 40, bevorzugt 70 bis 35 insbesondere 20 bis 30 Gew.-% eines Gemischs von Reaktivverdünnern (A), vorzugsweise bestehend aus Isobornylacrylat, Dicyclopentenylloxyethylacrylat, N-(2-Methacryloyleth-1-yl)ethylenharnstoff, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylacrylat, 5 Trimethylolpropantriacyrat, Ethylenglykoldiacrylat und Diethylenglykoldiacrylat,
- vorzugsweise 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 8 und insbesondere 3 bis 7 10 Gew.-% eines Esters (B),
- vorzugsweise 0,1 bis 3, bevorzugt 0,2 bis 2 insbesondere 0,3 bis 1,5 Gew.-% eines Esters (C),
- 15 - vorzugsweise 5 bis 40, bevorzugt 6 bis 35 und insbesondere 7 bis 30 Gew.-% eines Pigments (D),
- vorzugsweise 0,1 bis 3, bevorzugt 0,2 bis 2 insbesondere 0,3 bis 1,5 Gew.-% eines von (C) verschiedenen Netzmittels (E),
- 20 - vorzugsweise 0,01 bis 1, bevorzugt 0,02 bis 0,8 und insbesondere 0,03 bis 0,7 Gew.-% Nanopartikel (E),
- vorzugsweise 1 bis 10, bevorzugt 1,5 bis 9 besonderer 2 bis 8 25 Gew.-% Polyphosphorsäure (E),
- vorzugsweise 1 bis 10, bevorzugt 1,5 bis 9 und insbesondere 2 bis 8 Gew.-% eines Photoinitiators (E) und
- 30 - vorzugsweise 0,1 bis 3, bevorzugt 0,2 bis 2,5 und insbesondere 0,3 bis 2 Gew.-% eines Trockenstoffs (E).

Die Herstellung der Komponenten (I) und (II) erfolgt vorzugsweise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Knetter, 5 Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Mikromischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer. Vorzugsweise wird hierbei unter Ausschluss von Licht einer Wellenlänge $\lambda < 550$ nm oder unter völligem Ausschluss von Licht gearbeitet, um eine vorzeitige Vernetzung der Komponente (I) und 10 gegebenenfalls einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Komponente (II) zu verhindern.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs erfolgt vorzugsweise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen 15 Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Knetter, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Mikromischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer. Vorzugsweise wird hierbei unter Ausschluss von Licht einer Wellenlänge $\lambda < 550$ nm oder 20 unter völligem Ausschluss von Licht gearbeitet, um eine vorzeitige Vernetzung zu verhindern.

Für den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff ist es von Vorteil, wenn er nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird. Bei dem 25 erfindungsgemäßen Verfahren wird

- 30 (1) mindestens ein Pigment (D) mit einem Teil von mindestens einem Ester (B), mindestens einem Ester (C), Wasser sowie einem Teil des Bestandteils oder der Bestandteile (A) vermischt und die resultierende Mischung auf einem Mahlaggregat gemahlen, wodurch eine Pigmentanreicherung (1) resultiert, und

(2) ein weiterer Teil des Bestandteils oder der Bestandteile (A) sowie ein weiterer Teil von mindestens einem Ester (C) miteinander vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, wodurch die Kompletttermischung (2) resultiert,

(3) wonach man die Pigmentanreibung (1) und die Kompletttermischung (2) miteinander vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, wodurch der Beschichtungsstoff (3) resultiert.

Für das Vermischen und Homogenisieren können die vorstehend beschriebenen Mischaggregate verwendet werden. Vorzugsweise wird die Pigmentanreibung (1) bis zu einer Hegman-Feinheit von 1 bis 10, bevorzugt 1,5 bis 8 und insbesondere 2 bis 4 μm gemahlen. Dabei können die üblichen und bekannten Mahlaggregate, wie Perlmühlen und Rührwerksmühlen, angewandt werden.

Vorzugsweise werden die Pigmentanreibung (1) und die Kompletttermischung (2) in einem Mengenverhältnis von $(1) : (2) = 3 : 1$ bis $0,33 : 1$, bevorzugt $2,5 : 1$ bis $1 : 1$ und insbesondere $2 : 1$ bis $1,2 : 1$ miteinander vermischt.

Vorzugsweise werden zur Herstellung der Pigmentanreibung (1) als Bestandteile (A) mindestens eines der vorstehend beschriebenen Alkydharze und mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, der vorstehend beschriebenen, niedermolekularen, organischen Verbindungen verwendet.

Vorzugsweise werden zur Herstellung der Kompletttermischung (2) als Bestandteile (A) mindestens eines der vorstehend beschriebenen

Alkydharze, mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, der vorstehend beschriebenen niedermolekularen, organischen Verbindungen und mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen oligomeren oder polymeren, organischen Verbindungen verwendet.

5

Des Weiteren kann zur Herstellung der Pigmentanreicherung (1) und der Kompletttermischung (2) mindestens einer der vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe (E) verwendet werden. Vorzugsweise werden zur Herstellung der Pigmentanreicherung (1) als Zusatzstoffe (E) mindestens ein,
10 insbesondere ein, vom Ester (C) verschiedener Emulgator oder mindestens ein, insbesondere ein, von (C) verschiedenes Netzmittel sowie mindestens eine, insbesondere eine, Art von Nanopartikeln verwendet. Bevorzugt werden zur Herstellung der Kompletttermischung (2) als Zusatzstoffe (E) Polyphosphorsäure, mindestens ein, insbesondere ein,
15 Photoinitiator und mindestens ein, insbesondere ein, Trockenstoff verwendet.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Bestandteile (A) bis (E) vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, dass die vorstehend
20 beschriebenen bevorzugten Mengenverhältnisse der Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs resultieren.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind hervorragend für die Herstellung von Beschichtungen aller Art geeignet. Insbesondere sind sie
25 als Coil-Coating-Lacke geeignet. Außerdem eignen sie sich hervorragend für die Herstellung von Beschichtungen auf allen Gebrauchsmetallen, insbesondere auf blankem Stahl, galvanisiertem, elektroverzinktem und phosphatiertem Stahl, Zink und Aluminium, auf Beschichtungen, insbesondere Primerlackierungen, und auf SMC (Sheet Moulded
30 Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds). Die erfindungsgemäßen Beschichtungen sind dabei hervorragend als

Klarlackierungen, Decklackierungen, temporäre oder permanente Schutzschichten, Primerlackierungen, Versiegelungen und Antifingerabdruck-Lackierungen, insbesondere aber als Primerlackierungen, geeignet.

5

Überraschenderweise erfüllen die erfindungsgemäßen Lackierungen, insbesondere die erfindungsgemäßen Primerlackierungen, auch auf nicht vorbehandelten Metalloberflächen, beispielsweise auf nicht vorbehandelten HDG (hot dipped galvanized)-Stahl, mindestens die
10 Anforderungen der Klasse IV der Spezifikation der Firma Usinor für Bauteile für die Außenanwendung insbesondere hinsichtlich der Haftung, der Flexibilität, der Härte, der Chemikalienbeständigkeit, der Zwischenschichthaftung und der Korrosionsschutzwirkung, in vollem Umfang.

15

Methodisch weist die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Generell empfiehlt es
20 sich, unter Ausschluss von aktinischer Strahlung zu arbeiten, um eine vorzeitige Vernetzung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe zu vermeiden. Nach der Applikation kann das in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff enthaltene Wasser in einfacher Weise verdampft werden, was auch als flash-off bezeichnet wird. Vorzugsweise geschieht
25 dies durch die kurzzeitige induktive Aufheizung der Metallsubstrate.

Für die Härtung der applizierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe mit aktinischer Strahlung kommen Strahlenquellen wie Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen oder Elektronenstrahlquellen in Betracht.
30 Weitere Beispiele geeigneter Verfahren und Vorrichtungen zur Härtung mit

aktinischer Strahlung werden in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 10, Zeile 31 bis Spalte 11, Zeile 22, von R. Stephen Davidson in »Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing«, Sita Technology Ltd., London, 1999, Chapter I, »An
5 Overview«, Seite 16, Figure 10, oder von Dipl.-Ing. Peter Klamann in »eltosch System-Kompetenz, UV-Technik, Leitfaden für Anwender«, Seite 2, Oktober 1998, beschrieben.

Vorzugsweise wird bei der Bestrahlung eine Strahlendosis von 100 bis
10 6.000, vorzugsweise 200 bis 3.000, bevorzugt 300 bis 2.500 und besonders bevorzugt 500 bis 2.000 mJcm⁻² eingesetzt.

Dabei kann die Strahlenintensität breit variieren. Sie richtet sich insbesondere nach der Strahlendosis einerseits und der
15 Bestrahlungsdauer andererseits. Die Bestrahlungsdauer richtet sich bei einer vorgegebenen Strahlendosis nach der Band- oder Vorschubgeschwindigkeit der Substrate in der Bestrahlungsanlage und umgekehrt. Vorzugsweise liegt die Strahlenintensität bei 1×10^0 bis 3×10^5 , bevorzugt 2×10^0 bis 2×10^5 , besonders bevorzugt 3×10^0 bis $2,5 \times 10^5$ und
20 insbesondere 5×10^0 bis 2×10^5 Wm⁻².

Es ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, dass die Strahlenhärtung durch die oxidative Härtung an der Luft unterstützt werden kann. Es ist noch ein weiterer besonderer Vorteil des
25 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, dass er auch nur partiell gehärtet und in diesem Zustand mit mindestens einem weiteren, insbesondere mit einem mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff, überlackiert werden kann, wonach man alle applizierten Schichten gemeinsam mit aktinischer Strahlung härtet.
30 Hierdurch werden die Prozesszeiten weiter verkürzt, und die

Zwischenschichthaftung wird weiter verbessert. Insgesamt ist es aufgrund der Verwendung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs nicht mehr notwendig, beim Coil-Coating-Verfahren die Metallfolien auf PMT von 240 °C und mehr zu erhitzen. Es erübrigt sich auch das Absaugen und Entsorgen flüchtiger organischer Verbindungen, sodass der apparative, sicherheitstechnische und energetische Aufwand signifikant reduziert werden kann.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungen sind hochflexibel, ohne Beschädigung sehr stark verformbar, chemikalienbeständig, witterungsbeständig, schwitzwasser- und salzwasserbeständig sowie von hoher Haftung zu den Substraten und anderen Beschichtungen. Bei alledem vermitteln sie noch einen hervorragenden optischen Eindruck.

15 Beispiele

Beispiel 1

Die Herstellung des Beschichtungsstoffs 1

20

Für die Herstellung des Beschichtungsstoffs 1 wurde zunächst eine Mischung aus 18,9 Gewichtsteilen eines Alkydharz einer Öllänge von 28%, eines massenmittleren Molekulargewichts von 10.000 bis 12.000 Dalton und einer Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts < 5 auf Basis von Hexahydrophthalsäure und modifiziertem Sonnenblumenöl FA mit einem Anteil an konjugierten Doppelbindungen von 48 bis 62 Equ.-%, bezogen auf die Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen (Edenor® 6010 der Firma Henkel), 12,6 Gewichtsteilen Isobornylacrylat, 2 Gewichtsteilen Dicyclopentenylxyethylacrylat, 9 Gewichtsteilen eines Polyphosphorsäureesters von 4-Hydroxybutylacrylat (hergestellt durch die Umsetzung von 80 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 20

Gewichtsteilen Polyphosphorsäure eines Gehalts an Diphosphorpentoxid von 84 Gew.-%; Überschuss an 4-Hydroxybutylacrylat: 20 Gew.-%), 17,5 Gewichtsteilen deionisiertes Wasser, 7 Gewichtsteilen Laromer ® PE 55 WN (Monomergemisch aus Trimethylolpropantriacyrat, 5 Ethylenglykoldiacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat und Diethylenglykoldiacrylat, 50-prozentig in Wasser, Firma BASF Aktiengesellschaft), 1,5 Gewichtsteilen Rheolate ® 2001 (handelsübliches Netzmittel der Firma Elementis), 2 Gewichtsteilen 3-Methacryloylprop-1-yl-phosphat (Sipomer ® DV 6661, handelsübliches Netzmittel der Firma Rhodia) und Aerosil ® 200 10 (handelsübliches Antiabsetzmittel der Firma Degussa) hergestellt. Die Mischung wurde in einem Ultraturrax während 20 Minuten bei einer Drehzahl von 1.800 homogenisiert.

Der Mischung wurden 30 Gewichtsteile eines Aluminiumpolyphosphats 15 (Targon ® HS der Firma BK Giulini) zugesetzt. Die resultierende Pigmentanreibung wurde in einer Perlmühle auf eine Hegman-Feinheit von 2 bis 4 µm gemahlen.

Parallel dazu wurde eine Komplettiermischung aus 7,2 Gewichtsteilen des 20 oben beschriebenen Alkydharzes, 4,8 Gewichtsteilen Isobornylacrylat, 35 Gewichtsteilen des oben beschriebenen Polyphosphorsäureesters von 4-Hydroxybutylacrylat, 5,5 Gewichtsteilen Polyphosphorsäure (Gehalt an Diphosphorpentoxid: 84 Gew.-%), 28 Gewichtsteilen eines Oligourethans, hergestellt aus einem modifizierten Polyisocyanat-Präpolymer auf 25 Diphenylmethandiisocyanat-Basis (Desmodur ® 2010 der Firma Bayer AG) und 4-Hydroxybutylacrylat, 12 Gewichtsteilen Dicyclopentenylloxyethylacrylat, 5,5 Gewichtsteilen Irgacure ® 184 (handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba Specialty Chemicals), 1,25 Gewichtsteilen Kobaltoctoat und 2,5 Gewichtsteilen N-(2-Methacryloyleth- 30 1-yl)ethylenharnstoff hergestellt.

62,5 Gewichtsteile der Pigmentanreicherung wurde mit 37,5 Gewichtsteilen der Komplettiermischung vermischt, wonach man den resultierenden Beschichtungsstoff 1 homogenisierte.

- 5 Der Beschichtungsstoff 1 wies einen Festkörpergehalt von 85 Gew.-%, ein Pigment/Bindemittel-Verhältnis von 1 : 3, einen pH-Wert von 3, organisch gebundenes Diphosphorpentoxid in einer Menge von 4 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, und anorganisch gebundenes Diphosphorpentoxid in einer Menge von 17 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, auf. Der
- 10 Beschichtungsstoff 1 war unter Ausschluss von aktinischer Strahlung mindestens einen Monat lang völlig lagerstabil. Er war hervorragend für die Herstellung von Primerlackierungen geeignet.

Beispiel 2

15

Die Herstellung des Beschichtungsstoffs 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, dass

- 20 - an Stelle von 17,5 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser 9 Gewichtsteile und
- an Stelle von 30 Gewichtsteilen Aluminiumpolyphosphat 40 Gewichtsteile Zinkpolyphosphat (75 Gew.-% in Wasser)

25

verwendet wurden.

- Der Beschichtungsstoff 2 wies ebenfalls einen Festkörpergehalt von 85 Gew.-%, ein Pigment/Bindemittel-Verhältnis von 1 : 3, einen pH-Wert von
- 30 3, organisch gebundenes Diphosphorpentoxid in einer Menge von 4 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, und anorganisch gebundenes

Diphosphorpentoxid in einer Menge von 17 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, auf. Der Beschichtungsstoff 2 war unter Ausschluss von aktinischer Strahlung mindestens einen Monat lang völlig lagerstabil. Er war hervorragend für die Herstellung von Primerlackierungen geeignet.

5

Beispiele 3 bis 8

Die Herstellung von Primerlackierungen mit Hilfe des Beschichtungsstoffs 1 gem. Beispiel 1

10

Als Substrate wurden nicht vorbehandelten Stahlbleche aus HDG(hot dipped galvanized)-Stahl der Firma Chemetall verwendet.

Bei Beispiel 3 wurde der Beschichtungsstoff 1 in einer Schichtdicke von 4 bis 6 μm aufgetragen. Das darin enthaltene Wasser wurde während einer Minute bei 80 °C verdampft. Die resultierende Schicht wurde mit UV-Strahlung einer Dosis von 1.000 mJcm^{-2} gehärtet.

Bei Beispiel 4 wurde der Beschichtungsstoff 1 in einer Schichtdicke von 1 bis 2 μm aufgetragen. Das darin enthaltene Wasser wurde während einer Minute bei 80 °C verdampft. Die resultierende Schicht wurde mit UV-Strahlung einer Dosis von 300 mJcm^{-2} partiell gehärtet. Die partiell gehärtete Schicht wurde mit dem Beschichtungsstoff 1 in einer Schichtdicke von 4 bis 6 μm beschichtet. Das darin enthaltene Wasser wurde ebenfalls während einer Minute bei 80 °C verdampft. Anschließend wurden die beiden Schichten mit UV-Strahlung einer Dosis von 1.000 mJcm^{-2} vollständig gehärtet.

Bei Beispiel 5 wurde der Beschichtungsstoff 1 in einer Schichtdicke von 1 bis 2 μm aufgetragen. Das darin enthaltene Wasser wurde während einer Minute bei 80 °C verdampft. Die resultierende Schicht wurde mit UV-

Strahlung einer Dosis von 300 mJcm^{-2} partiell gehärtet. Die partiell gehärtete Schicht wurde mit einem handelsüblichen, lösemittelfreien, UV-härtbaren Klarlack der Reihe CD 97 der Firma BASF Coatings AG mit einer Schichtdicke von 4 bis $5 \mu\text{m}$ beschichtet. Anschließend wurden die
5 beiden Schichten mit UV-Strahlung einer Dosis von 1.000 mJcm^{-2} vollständig gehärtet.

Alle Beschichtungen der Beispiele 3 bis 5 wiesen einen hervorragenden optischen Gesamteindruck auf.

10

Für die Beispiele 6 bis 8 wurden die Beschichtungen der Beispiele 3 bis 5 mit einem handelsüblichen, lösemittelhaltigen Coil-Coating-Decklack der Reihe CD 27 der Firma BASF Coatings AG beschichtet. Die Decklacksschichten wurden thermisch gehärtet.

15

Die beschichteten Probetafeln der Beispiele 3 bis 8 wurden angeritzt und dem Salzsprühtest unterworfen. Die Probetafeln der Beispiele 3 bis 5 zeigten nach 168 Stunden noch keinerlei nachteilige Veränderungen, wie Weisskorrosion oder Delamination. Die Probetafeln der Beispiele 6 bis 8
20 zeigten nach 504 Stunden auch noch keine nachteiligen Veränderungen, wie Weisskorrosion oder Delamination. Dies untermauerte, dass die Primerlackierungen eine hervorragende Korrosionsschutzwirkung aufwiesen.

25 Alle Beschichtungen der Beispiele 3 bis 7 konnten problemlos und ohne Beschädigung verformt werden (T-Bend-Test: T1-1,5). Die Verformbarkeit der Beschichtung des Beispiels 8 war noch besser (T-Bend-Test: T0-0,5).

Die Beschichtungen der Beispiele 3 bis 7 erfüllten die Anforderungen der
30 Klasse IV der Spezifikation der Firma Usinor für Bauteile für die

Außenanwendung; die Beschichtung des Beispiels 8 erfüllte sogar die Anforderungen der Klasse VI Spezifikation.

Beispiele 9 bis 14

5

Die Herstellung von Primerlackierungen mit Hilfe des Beschichtungsstoffs 2 gem. Beispiel 2

10 Für die Beispiele 9 bis 14 wurden die Beispiele 3 bis 8 wiederholt, mit dem Unterschied, dass an Stelle des Beschichtungsstoffs 1 gem. Beispiel 1 der Beschichtungsstoff 2 gem. Beispiel 2 verwendet wurde. Es wurden die gleichen hervorragenden Ergebnisse wie bei den Beispielen 3 bis 8 erhalten.

Patentansprüche

1. Mit aktinischer Strahlung härtbarer, von organischen Lösemitteln im wesentlichen oder völlig freier, flüssiger Beschichtungsstoff in Form einer Wasser-in-Öl-Dispersion und eines pH-Werts < 5, enthaltend
- 5
- (A) mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus niedermolekularen, oligomeren und polymeren organischen Verbindungen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe enthalten, sowie luft- und oxidativ trocknenden Alkydharzen,
- 10
- (B) mindestens einen sauren Ester von Polyphosphorsäure und mindestens einer Verbindung (b 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe,
- 15
- (C) mindestens einen sauren Ester von Monophosphorsäure und mindestens einer Verbindung (c 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, und
- 20
- (D) mindestens ein saures, korrosionshemmendes Pigment auf der Basis von Polyphosphorsäure.
- 25
2. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er, bezogen auf den Festkörper, 1 bis 10 Gew.-% an organisch gebundenem P_2O_5 enthält.

3. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er, bezogen auf den Festkörper, 5 bis 30 Gew.-% an anorganisch gebundenem P_2O_5 enthält.
- 5 4. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis von Pigment (D) zu Bestandteil (A) bei 1 : 0,5 bis 1 : 10 liegt.
- 10 5. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Festkörpergehalt von 70 bis 99 Gew.-% hat.
- 15 6. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment (D) aus der Gruppe, bestehend aus saueren Aluminium- und Zinkpolyphosphaten, ausgewählt wird.
- 20 7. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die niedermolekulare, organische Verbindung (A) ein Reaktivverdünner ist.
- 25 8. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die oligomere oder polymere Verbindung (A) ein Oligo- oder Polyurethan ist.
- 30 9. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das luft- und oxidativ trocknende Alkydharz (A) eine Öllänge von 20 bis 60%, bezogen auf das Alkydharz (A), hat, wobei 45 bis 65 Equ.-% der in den ungesättigten Fettsäureresten vorhandenen olefinisch ungesättigten Doppelbindungen konjugiert sind,

10. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthält.

5

11. Beschichtungsstoff nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die aktinische Strahlung elektromagnetische Strahlung oder Korpuskularstrahlung ist.

- 10 12. Beschichtungsstoff nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die elektromagnetische Strahlung nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung und Gammastrahlung und die Korpuskularstrahlung Elektronenstrahlung, Protonenstrahlung, Alphastrahlung, 15 Betastrahlung und Neutronenstrahlung umfasst.

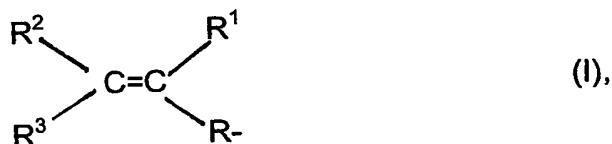
13. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und/oder - 20 Dreifachbindung ist.

14. Beschichtungsstoff nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ist.

25

15. Beschichtungsstoff nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung in Gruppen der allgemeinen Formel I:

30



5 worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung zum
Kohlenstoffatom einer Carboxyloxygruppe und
zweibindiger organischer Rest; und

10

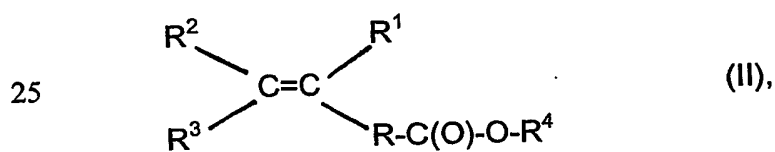
R¹, R²
und R³ Wasserstoffatom und organischer Rest;

15

wobei mindestens zwei der Reste R, R¹, R² und R³ cyclisch
miteinander verknüpft sein können;

enthalten ist.

16. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch
20 gekennzeichnet, dass die Verbindungen (b 1) und (c 1) aus der
Gruppe, bestehend aus Carbonsäureestern der allgemeinen
Formel II:



25

30 worin die Variablen R, R¹, R² und R³ die vorstehend angegebene
Bedeutung haben und die Variable R⁴ für einen
hydroxylgruppenhaltigen, einbindigen organischen Rest steht;

ausgewählt werden.

17. Polyester nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der
einbindige organische Rest R^4 mindestens einen Rest, ausgewählt
5 aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenhaltigen Alkyl-,
Cycloalkyl- und Arylresten, enthält oder hieraus besteht.
18. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch
gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare
10 Gruppe eine (Meth)Acrylatgruppe ist.
19. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch
gekennzeichnet, dass die Verbindungen (b 1) und (c 1) aus der
Gruppe der Hydroxyalkyl(meth)acrylate ausgewählt werden.
- 15 20. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch
gekennzeichnet, dass er mindestens einen Zusatzstoff (E) enthält.
21. Beschichtungsstoff nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet,
20 dass der Zusatzstoff (E) aus der Gruppe, bestehend aus
Polyphosphorsäure, Trockenstoffen, von den Pigmenten (D)
verschiedenen, organischen und anorganischen, farbigen und
unbunten, optisch effektgebenden, elektrisch leitfähigen,
magnetisch abschirmenden und fluoreszierenden Pigmenten,
25 transparenten und opaken, organischen und anorganischen
Füllstoffen, Nanopartikeln, von den Bestandteilen (A)
verschiedenen, oligomeren und polymeren Bindemitteln, UV-
Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Photoinitiatoren,
Entlüftungsmittel, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren,
30 Entschäumern, von den Bestandteilen (C) verschiedenen
Emulgatoren und Netzmitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln,

Filmbildehilfsmitteln, rheologiesteuernenden Additiven und Flammenschutzmitteln, ausgewählt wird.

22. Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungsstoffs gemäß einem
5 der Ansprüche 1 bis 21 durch Vermischen seiner Bestandteile und
Homogenisieren der resultierenden Mischung, dadurch
gekennzeichnet, dass man
- 10 (1) mindestens ein Pigment (D) mit einem Teil von mindestens
einem Ester (B), mindestens einem Ester (C), Wasser sowie
einem Teil des Bestandteils oder der Bestandteile (A)
vermischt und die resultierende Mischung auf einem
Mahlaggregat gemahlen, wodurch eine Pigmentanreibung
(1) resultiert,
- 15 (2) einen weiteren Teil des Bestandteils oder der Bestandteile
(A) sowie einen weiteren Teil von mindestens einem Ester
(C) miteinander vermischt und die resultierende Mischung
homogenisiert, wodurch die Komplettiermischung (2)
20 resultiert, und
- (3) wonach man die Pigmentanreibung (1) und die
Komplettiermischung (2) miteinander vermischt und die
resultierende Mischung homogenisiert, wodurch der
25 Beschichtungsstoff (3) resultiert.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass man
die Pigmentanreibung (1) und die Komplettiermischung (2) in einem
Mengenverhältnis von $(1) : (2) = 3 : 1$ bis $0,33 : 1$ miteinander
30 vermischt.

24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung der Pigmentanreibung (1) als Bestandteile (A) mindestens ein Alkydharz und mindestens eine niedermolekulare, organische Verbindung verwendet.
- 5
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung der Komplettiermischung (2) als Bestandteile (A) mindestens ein Alkydharz, mindestens eine niedermolekulare, organische Verbindung und mindestens eine oligomere oder polymere, organische Verbindung verwendet.
- 10
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung der Pigmentanreibung (1) und der Komplettiermischung (2) mindestens einen Zusatzstoff (E) verwendet.
- 15
27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung der Pigmentanreibung (1) als Zusatzstoffe (E) mindestens einen vom Ester (C) verschiedenen Emulgator oder ein von (C) verschiedenes Netzmittel sowie mindestens eine Art von Nanopartikeln verwendet.
- 20
28. Verfahren nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung der Komplettiermischung (2) als Zusatzstoffe (E) Polyphosphorsäure, mindestens einen Photoinitiator und mindestens einen Trockenstoff verwendet.
- 25
29. Verwendung des Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21 oder des mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der
- 30

Ansprüche 22 bis 28 hergestellten Beschichtungsstoffs zur Herstellung Coil-Coatings.

- 5 30. Verwendung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Coil-Coatings haftfeste, korrosionshemmende Primerschichten sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/12319

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D5/08 C09D167/06 C09D175/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08K C08L C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; TANAKA, SUKEYUKI ET AL: "Coating materials and inks forming coatings with flexibility and high surface hardness" retrieved from STN Database accession no. 125:89302 XP002268937 abstract -& JP 08 060048 A (AJINOMOTO KK, JAPAN) 5 March 1996 (1996-03-05) Formelbilder (A), (B) mit (I) bis (IV) und Formelbilder (17) bis (20) paragraphs '0005!-'0014!, '0032!, '0034!; claims 1,10-13</p> <p style="text-align: center;">--- -/-</p>	1,8-10, 13-21

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 February 2004

Date of mailing of the international search report

18/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schütte, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No
PCT/EP 03/12319

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 389 653 A (TAYCA CORP) 3 October 1990 (1990-10-03) abstract; claims 1,15 page 5, line 38 - line 45 -----	1-30
A	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KUMAZAKI, SHIGETO ET AL: "Manufacture of vinyl-modified alkyd resins for coatings" retrieved from STN Database accession no. 112:160658 XP002268938 abstract -& JP 01 289829 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD., JAPAN) 21 November 1989 (1989-11-21) -----	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12319

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 8060048	A	05-03-1996	NONE	
EP 0389653	A	03-10-1990	EP US	0389653 A1 4966630 A
				03-10-1990 30-10-1990
JP 1289829	A	21-11-1989	JP	2508185 B2
				19-06-1996

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12319

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D5/08 C09D167/06 C09D175/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08L C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; TANAKA, SUKEYUKI ET AL: "Coating materials and inks forming coatings with flexibility and high surface hardness" retrieved from STN Database accession no. 125:89302 XP002268937 Zusammenfassung -& JP 08 060048 A (AJINOMOTO KK, JAPAN) 5. März 1996 (1996-03-05) Formelbilder (A), (B) mit (I) bis (IV) und Formelbilder (17) bis (20) Absätze '0005!-'0014!, '0032!, '0034!; Ansprüche 1,10-13</p> <p style="text-align: center;">--- -/-</p>	1,8-10, 13-21



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schütte, M

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 03/12319

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 389 653 A (TAYCA CORP) 3. Oktober 1990 (1990-10-03) Zusammenfassung; Ansprüche 1,15 Seite 5, Zeile 38 - Zeile 45 ----	1-30
A	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KUMAZAKI, SHIGETO ET AL: "Manufacture of vinyl-modified alkyd resins for coatings" retrieved from STN Database accession no. 112:160658 XP002268938 Zusammenfassung -& JP 01 289829 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD., JAPAN) 21. November 1989 (1989-11-21) -----	1-30

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12319

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 8060048	A	05-03-1996 KEINE	
EP 0389653	A	03-10-1990 EP US	0389653 A1 03-10-1990 4966630 A 30-10-1990
JP 1289829	A	21-11-1989 JP	2508185 B2 19-06-1996

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

(Rationalisierter Bericht gemäß Beschluß des Präsidenten des EPA veröffentlicht im ABI 11/2001)


10/533824
PCT/EP/03 MAY 2005
REC'D 29 SEP 2004
WIPO PCT

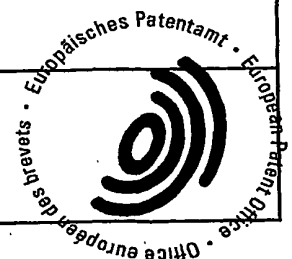
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PAT101122PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP03/12319	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 05/11/2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 03/12/2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C09D5/08		
Anmelder BASF COATINGS AG et al.		

- Der internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 2 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
☐ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften zum PCT)

Diese Anlagen umfassen insgesamt _____ Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben und die entsprechenden Seiten zu folgenden Punkten:
 - I ☒ Grundlage des Berichts
 - II ☐ Priorität
 - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
 - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 16/06/2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 23/09/2004
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Bevollmächtigter Bediensteter STOOS A Tel. (+49-89) 2399 2828



I. Grundlage des Berichts

Grundlage dieses Berichtes sind die Anmeldungsunterlagen in der ursprünglich eingereichten Fassung.

V. Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit

In Anbetracht der im internationalen Recherchenbericht angeführten Unterlagen wird festgestellt, daß die Erfindung, wie sie in mindestens einigen von den Ansprüchen gekennzeichnet ist, die in Artikel 33(1) PCT aufgeführten Kriterien allem Anschein nach nicht erfüllt, d.h. nicht als neu und/oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend anzusehen ist (siehe internationaler Recherchenbericht, insbesondere die mit X und/oder Y angeführten Unterlagen und die entsprechenden Anspruchsnummern).



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PATI01122PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP2003/012319	International filing date (<i>day/month/year</i>) 05 November 2003 (05.11.2003)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 03 December 2002 (03.12.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09D 5/08		
Applicant BASF COATINGS AG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>2</u> sheets, including this cover sheet. <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 16 June 2004 (16.06.2004)	Date of completion of this report 23 September 2004 (23.09.2004)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/EP2003/012319

I. Basis of the report

The basis of international preliminary examination report is the application as originally filed.

V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability

In light of the documents cited in the international search report, it is considered that the invention as defined in at least some of the claims does not appear to meet the criteria mentioned in Article 33(1) PCT, i.e. does not appear to be novel and/or to involve an inventive step (see international search report, in particular the documents cited X and/or Y and corresponding claim references).

**Beschichtungsstoff, Verfahren zu seiner Herstellung und seine
Verwendung zur Herstellung hafter, korrosionshemmender
Beschichtungen**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen, mit aktinischer Strahlung
härtbaren Beschichtungsstoff. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung
ein neues Verfahren zur Herstellung eines mit aktinischer Strahlung
härtbaren Beschichtungsstoffs. Des Weiteren betrifft die vorliegende
Erfindung die Verwendung des neuen Beschichtungsstoffs oder des mit
10 Hilfe des neuen Verfahrens hergestellten Beschichtungsstoffs für die
Herstellung hafter, korrosionshemmender Beschichtungen,
insbesondere Coils-Coatings, speziell Primerschichten.

- Um haftere, korrosionshemmende Beschichtungen auf Metallbändern
15 oder Coils, insbesondere aus den üblichen und bekannten
Gebrauchsmetallen, wie Zink, Aluminium oder blanker, galvanisierter,
elektroverzinkter und phosphatierter Stahl, mit Hilfe des Coils-Coatings-
Verfahrens (Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme
Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 617, »Walzlackierung«, und Seite
20 55, »Bandbeschichtung«) zu erzielen, ist es notwendig, die Oberfläche der
Metallbänder einer Vorbehandlung zu unterziehen. Dies stellt aber im
Rahmen des Coils-Coatings-Verfahrens einen zusätzlichen
Verfahrensschritt dar, auf den man aber aus wirtschaftlichen und
technischen Gründen verzichten möchte.

25

- Bekanntermaßen dienen Primerschichten der Haftvermittlung zwischen
der Metalloberfläche und den darüber liegenden Beschichtungen. Sie
können auch in gewissem Umfang zum Korrosionsschutz beitragen.
Üblicherweise werden sie aus pigmentierten, lösemittelhaltigen, thermisch
30 härtbaren Beschichtungsstoffen hergestellt. Dies erfordert aber
aufwendige Anlagen zum Absaugen und Entsorgen der emittierten

Lösemittel, und die Coils müssen auf hohe Temperaturen ("peak metal temperatures", PMT) aufgeheizt werden, um die applizierten Beschichtungsstoffe in der für das Coil-Coating-Verfahren notwendigen Geschwindigkeit auszuhärten. Es wäre daher in hohem Maße
5 wünschenswert, lösemittelfreie, mit aktinischer Strahlung rasch härtbare Beschichtungsstoffe für die Herstellung von Primerschichten zur Verfügung zu haben.

Pigmentfreie, lösemittelfreie, mit aktinischer Strahlung härtbare
10 Beschichtungsstoffe (100%-Systeme) sind grundsätzlich bekannt. Werden diese Beschichtungsstoffe aber so hoch pigmentiert, wie es für einen ausreichenden Korrosionsschutz eigentlich notwendig wäre, werden sie zu viskos, um beim Coil-Coatings-Verfahren mit Hilfe des Walzauftrags problemlos oder überhaupt appliziert zu werden. Stattdessen müssen
15 höhere Applikationstemperaturen und/oder vergleichsweise aufwendige Extrusionsanlagen mit Breitschlitzdüsen angewandt werden, was beides von Nachteil für das Coil-Coatings-Verfahren ist.

Um einen guten Schutz vor Weisskorrosion, d.h. der Bildung von
20 Zinkcarbonat aus Zinkoxid und atmosphärischem Kohlendioxid und Wasser, von Zink oder verzinkten Oberflächen mit Hilfe von lösemittelfreien, strahlenhärtbaren Beschichtungsstoffen alleine zu gewähren, müssten diese die rasche Bildung einer Zinkphosphatschicht auf der Metalloberfläche fördern. Dies wäre aber nur bei einem pH-Wert <
25 4 der Fall.

Dann könnten jedoch die üblichen und bekannten, chromatfreien, korrosionshemmenden Pigmente auf der Basis von Phosphaten und Silikaten nicht mehr eingesetzt werden, denn diese sind basisch und rufen
30 eine hohe Viskosität und thixotropes Verhalten der Beschichtungsstoffe hervor.

- Die üblichen und bekannten, strahlenhärtbaren, wässrigen Dispersionen dagegen werden stets mit Aminen neutralisiert, was die Weisskorrosion fördert. Sie haben einen vergleichsweise niedrigen Festkörpergehalt im Bereich von etwa 35 bis 40 Gew.-%, was zu einem besonders hohen Energieaufwand für das schnelle Verdampfen ("flash-off") des Wassers führt. Nicht zuletzt bleiben die resultierenden Beschichtungen thermoplastisch und sind daher als Primerschichten nicht geeignet.
- 10 Die üblichen und bekannten, strahlenhärtbaren, wässrigen Dispersionen auf der Basis von acrylatgruppenhaltigen Oligomeren sind zwar leicht sauer und haben einen etwas höheren Festkörpergehalt im Bereich von etwa 50 Gew.-%, sie haben aber einen sehr hohen Gehalt an oberflächenaktiven Verbindungen, wie Netzmittel und Emulgatoren. Sie
- 15 reduzieren die Zwischenschichthaftung und die Korrosionsschutzwirkung und können im Grunde nur als Additive zur Erhöhung der Oberflächenreaktivität der Pigmente und der Verbesserung ihrer Dispergierung dienen.
- 20 Die üblichen und bekannten, strahlenhärtbaren Dispersionen auf der Basis von Polyacrylsäure enthalten zahlreiche freie Carboxylgruppen und koagulieren daher sofort in sauren, wässrigen Medien.
- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen, pigmentierten, mit
- 25 aktinischer Strahlung härtbaren, von organischen Lösemitteln im wesentlichen oder völlig freien Beschichtungsstoff bereitzustellen, der die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern der sich leicht herstellen lässt, hochreaktiv und dennoch lagerstabil ist, sich besonders leicht und problemlos insbesondere im Rahmen des Coils-
- 30 Coatings-Verfahrens applizieren lässt und bei niedrigen Härtungstemperaturen sehr rasch und ohne Emission flüchtiger

organischer Verbindungen ausgehärtet werden kann und Beschichtungen, insbesondere Coil-Coatings, speziell Primerlackierungen, liefert, die auch auf nicht vorbehandelten Metalloberflächen, insbesondere der Oberfläche von Gebrauchsmetallen, wie Zink, Aluminium oder blanker, galvanisierter, elektroverzinkter und phosphatierter Stahl, eine besonders hohe Haftung, eine besonders hohe Zwischenschichthaftung zu den darüber liegenden Beschichtungen und eine hervorragende Korrosionsschutzwirkung, insbesondere gegen Weisskorrosion, haben.

10 Demgemäß wurde der neue, mit aktinischer Strahlung härtbare, von organischen Lösemitteln im wesentlichen oder völlig freie, flüssige Beschichtungsstoff in Form einer Wasser-in-Öl-Dispersion und eines pH-Werts < 5 gefunden, enthaltend

15 (A) mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus niedermolekularen, oligomeren und polymeren organischen Verbindungen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe enthalten, sowie luft- und oxidativ trocknenden Alkydharzen,

20 (B) mindestens einen sauren Ester von Polyphosphorsäure und mindestens einer Verbindung (b 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe,

25 (C) mindestens einen sauren Ester von Monophosphorsäure und mindestens einer Verbindung (c 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, und

30

- (D) mindestens ein saures, korrosionshemmendes Pigment auf der Basis von Polyphosphorsäure.

Im Folgenden wird der neue Beschichtungsstoffe als »erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff« bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs durch Vermischen seiner Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden Mischung gefunden, bei dem man

- (1) mindestens ein Pigment (D) in einem Teil von mindestens einem Ester (B), mindestens einem Ester (C), Wasser sowie einem Teil des Bestandteils oder der Bestandteile (A) vermischt und die resultierende Mischung auf einem Mahlaggregat mahlt, wodurch eine Pigmentanreicherung (1) resultiert, und

- (2) einen weiteren Teil des Bestandteils oder der Bestandteile (A) sowie einen weiteren Teil von mindestens einem Ester (C) miteinander vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, wodurch die Komplettiermischung (2) resultiert,

- (3) wonach man die Pigmentanreicherung (1) und die Komplettiermischung (2) miteinander vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, wodurch der Beschichtungsstoff (3) resultiert.

Im Folgenden wird das neue Verfahren als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs und des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte.

Insbesondere war es überraschend, dass die erfindungsgemäß bezweckte Korrosionsschutzwirkung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs mit Hilfe von Pigmenten (D), die ursprünglich für völlig andere Anwendungs-zwecke, wie etwa die Härtung von Wasserglas (vgl. Th. Staffel, F. Wahl, S. Weber und R. Glaum, »Kälte und Feuchte - na und? Polymere Aluminiumphosphate als Wasserglashärter«, Farbe & Lack, Jahrgang 108, Heft 10, Seiten 103 bis 109, 2002), vorgesehen waren, erreicht werden konnte.

15 Noch mehr war es überraschend, dass der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufwies, sondern sich leicht herstellen ließ, hochreaktiv und dennoch lagerstabil war, sich besonders leicht und problemlos insbesondere im Rahmen des Coils-Coatings-Verfahrens applizieren ließ und bei niedrigen Härtungstemperaturen sehr rasch und ohne Emission flüchtiger organischer Verbindungen ausgehärtet werden konnte und Beschichtungen, insbesondere Coil-Coatings, speziell Primerlackierungen, lieferte, die auch auf nicht vorbehandelten Metalloberflächen, insbesondere der Oberfläche von Gebrauchsmetallen, wie Zink, Aluminium oder blanker, galvanisierter, elektroverzinkter und phosphatierter Stahl, eine besonders hohe Haftung, eine besonders hohe Zwischenschichthaftung zu den darüber liegenden Beschichtungen und eine hervorragende Korrosionsschutzwirkung, insbesondere gegen Weisskorrosion, hatte.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist flüssig, d. h., er enthält zwar feste, nichtflüssige Bestandteile; er ist aber bei Raumtemperatur und unter den üblichen und bekannten Bedingungen der Herstellung, der Lagerung und der Applikation in einem fluiden Zustand, sodass er mit Hilfe der
5 üblichen und bekannten, beim Coil-Coating-Verfahren angewandten Applikationsmethoden verarbeitet werden kann.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff liegt als eine Wasser-in-Öl-Dispersion vor, bei der die diskontinuierliche wässrige Phase in der
10 kontinuierlichen organischen Phase feinteilig dispergiert ist. Der Durchmesser der Tröpfchen der wässrigen Phase kann breit variieren; vorzugsweise liegt er bei 10 nm bis 1000 µm, insbesondere 100 nm bis 800 µm. Die Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs sind ihrer Hydrophilie oder Hydrophobie (vgl. Römpp Online, 2002,
15 »Hydrophobie«, »Hydrophilie«) entsprechend über die wässrige Phase und organischen Phase verteilt oder liegen als separate feste Phase vor.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff bzw. seine wässrige Phase weist einen pH-Wert < 5 , vorzugsweise < 4 und insbesondere von 3 bis
20 3,5 auf.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist im wesentlichen oder völlig frei von organischen Lösemitteln. D. h., dass sein Gehalt an organischen Lösemitteln < 5 , vorzugsweise < 3 und bevorzugt < 1 Gew.-% ist.
25 Insbesondere liegt der Gehalt unterhalb der Nachweisgrenzen der üblichen und bekannten qualitativen und quantitativen Nachweismethoden für organische Lösemittel.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält mindestens einen
30 Bestandteil, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

niedermolekularen, oligomeren und polymeren, organischen Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere eine oder mindestens zwei, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe(n) enthalten, sowie luft- und oxidativ trocknenden Alkydharzen.

5

Unter aktinischer Strahlung ist elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, Alphastrahlung, Betastrahlung,

10 Protonenstrahlung oder Neutronenstrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, zu verstehen.

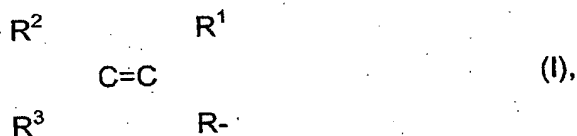
Die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen enthalten mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung.

15 Hierunter wird eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder

20 Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifach-Bindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen und -Dreifachbindungen vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß

25 bevorzugt verwendet. Besonders vorteilhaft sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, weswegen sie besonders bevorzugt verwendet werden. Der Kürze halber werden sie im Folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.

30 Vorzugsweise sind die Doppelbindungen in Gruppen der allgemeinen Formel I enthalten:



5

In der allgemeinen Formel I haben die Variablen die folgende Bedeutung:

10 R Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung zum Kohlenstoffatom einer Carbonyloxygruppe und zweibindiger organischer Rest, vorzugsweise Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung; und

R^1, R^2
und R^3 Wasserstoffatom und organischer Rest;

15

wobei mindestens zwei der Reste R, R^1, R^2 und R^3 cyclisch miteinander verknüpft sein können.

20 Beispiele geeigneter zweibindiger organischer Reste R enthalten Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Arylgruppen oder sie bestehen aus diesen. Gut geeignete Alkylgruppen enthalten ein Kohlenstoffatom oder 2 bis 6 Kohlenstoffatome. Gut geeignete Cycloalkylgruppen enthalten 4 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome. Gut geeignete Arylgruppen enthalten 6 bis 10, insbesondere sechs, Kohlenstoffatome.

25

Beispiele geeigneter organischer Reste R^1, R^2 und R^3 enthalten Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Arylgruppen oder sie bestehen aus diesen. Gut geeignete Alkylgruppen enthalten ein Kohlenstoffatom oder 2 bis 6 Kohlenstoffatome. Gut geeignete Cycloalkylgruppen enthalten 4 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome. Gut geeignete Arylgruppen enthalten 6 bis 10, insbesondere 6, Kohlenstoffatome.

30

Die organischen Reste R, R¹, R² und R³ können substituiert oder unsubstituiert sein. Die Substituenten dürfen jedoch nicht die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens stören und/oder die
5 Aktivierung der Gruppen mit aktinischer Strahlung inhibieren. Vorzugsweise sind die organischen Reste R, R¹, R² und R³ unsubstituiert.

Beispiele für besonders gut geeignete Gruppen der allgemeinen Formel I sind Vinyl-, 1-Methylvinyl-, 1-Ethylvinyl-, Propen-1-yl, Styryl-,
10 Cyclohexenyl-, Endomethylen cyclohexyl-, Norbornenyl- und Dicyclopentadienylgruppen, insbesondere Vinylgruppen.

Demnach handelt es sich bei den besonders bevorzugten, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen um (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-,
15 Cinnamat-, Cyclohexencarboxylat-, Endomethylen cyclohexancarboxylat-, Norbornencarboxylat- und Dicyclopentadiencarboxylatgruppen, insbesondere aber (Meth)Acrylatgruppen.

Beispiele gut geeigneter niedermolekularer Verbindungen (A) sind übliche
20 und bekannte Reaktivverdünner (vgl. Römpp Online, 2002, »Reaktivverdünner«). Vorzugsweise werden die Reaktivverdünner aus der Gruppe, bestehend aus Isobornylacrylat, Dicyclopentenyl oxyethylacrylat, N-(2-Methacryloyl eth-1-yl) ethylenharnstoff, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Trimethylolpropan triacrylat, Ethylenglykoldiacrylat
25 und Diethylenglykoldiacrylat, ausgewählt. Insbesondere werden alle der genannten Reaktivverdünner (A) eingesetzt.

Oligomere organische Verbindungen (A) enthalten im allgemeinen 2 bis
15 monomere Bausteine; polymere organische Verbindungen (A)
30 enthalten im allgemeinen mehr als 10 monomere Bausteine (vgl. auch Römpp Online, 2002, »Oligomere«, »Polymere«).

Die oligomeren und polymeren organischen Verbindungen (A) können den unterschiedlichsten Oligomer- und Polymerklassen entstammen. Beispiele geeigneter Oligomer- und Polymerklassen sind statistisch, alternierend
5 und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute Polyadditionsharze, Polykondensationsharze und (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457,
10 »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze«, verwiesen.

Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder
15 Polykondensationsharze (A) sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide.

Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate (A) sind
20 (Meth)Acrylat(co)polymerisate und Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylat(co)polymerisate.

Besonders bevorzugt werden Oligo- und Polyurethane (A) eingesetzt. Diese sind erhältlich aus üblichen und bekannten Diisocyanaten und
25 Polyisocyanaten und Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen, mit aktinischer Strahlung härtbaren Gruppen enthalten.

- Als Diisocyanate und Polyisocyanate kommen grundsätzlich alle der üblichen und bekannten, auf dem Lackgebiet verwendeten aliphatischen, cycloaliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-aromatischen und/oder cycloaliphatisch-aromatischen
- 5 Diisocyanate und Polyisocyanate und Polyisocyanataddukte in Betracht, welche auch als Lackpolyisocyanate bezeichnet werden.

- Beispiele geeigneter Beispiele geeigneter Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan),
- 10 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-
- 15 cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, flüssiges Dicyclohexylmethan-4,4'-
- 20 diisocyanat eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, das durch Phosgenierung von Isomerengemischen des Bis(4-aminocyclohexyl)methans oder durch fraktionierte Kristallisation von handelsüblichem Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan gemäß den Patentschriften DE 44 14 032 A 1, GB 1220717
- 25 A, DE 16 18 795 A 1 oder DE 17 93 785 A 1 erhältlich ist; Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptamethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung
- 30 DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 A und WO 97/49747 A beschrieben werden, insbesondere 2-

Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, m-Tetramethylxylylendiisocyanat (= 1,3-Bis-(2-isocyanatoprop-2-yl)-benzol, Toluylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate auf Basis der vorstehend beschriebenen Diisocyanate sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an mindestens einem der vorstehend beschriebenen Diisocyanate hergestellt worden sind, und/oder Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretidiongruppen enthaltende Polyisocyanate. Bevorzugt werden Polyisocyanate verwendet, die im statistischen Mittel 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 mPas aufweisen. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

20

Beispiele geeigneter Herstellungsverfahren sind beispielsweise aus dem Patentschriften CA 2,163,591 A, US-A-4,419,513, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A1, DE 40 15 155 A1, EP 0 303 150 A1, EP 0 496 208 A1, EP 0 524 500 A1, EP 0 566 037 A1, US 5,258,482 A1, US 5,290,902 A1, EP 0 649 806 A1, DE 42 29 183 A1 oder EP 0 531 820 A1 bekannt.

25

Außerdem kommen die hochviskosen Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 198 28 935 A1 beschrieben werden, in Betracht.

30

Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und primäre und sekundäre Aminogruppen, insbesondere Hydroxylgruppen.

- 5 Beispiele besonders gut geeigneter Verbindungen, die eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe enthalten, sind Monomere, welche mindestens eine Hydroxyl- oder Aminogruppe pro Molekül tragen, wie
- 10 - Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder
- 15 Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-
- 20 - 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat,
- 25 - monofumarat oder -monoitaconat; Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern;
- olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol;

- Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -trialylether;
- 5 - Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann
10 während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, umgesetzt wird;
- 15 - Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methyliminoethylacrylat; und/oder
- Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und
20 anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder -cycloalkylestern der (Meth)Acrylsäure und/oder weiterer hydroxylgruppehaltiger Monomere.
- 25 Insbesondere wird 4-Hydroxybutylacrylat verwendet.

Die Umsetzung der Diisocyanate und Polyisocyanate mit den Verbindungen mit mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren

Gruppe bietet keine methodischen Besonderheiten, sondern wird beispielsweise, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 96/23836 A beschrieben, durchgeführt.

- 5 Luft- und oxidativ trocknende Alkydharze (A), wie Leinöl-, Sojaöl-, Saffloröl- oder Ricinen-Alkydharze, sind an sich bekannte Verbindungen und werden beispielsweise Römpp Online, 2002, »Alkydharze«, beschrieben. Vorzugsweise werden Alkydharze einer Öllänge oder Ölgehalts von 20 bis 60%, insbesondere 25 bis 60%. 45 bis 65, insbesondere 48 bis 60 Equ.-
- 10 %, der in den ungesättigten Fettsäureresten des Alkydharzes (A) vorhandenen olefinisch ungesättigten Doppelbindungen sind konjugiert. Wegen seiner Öllänge oder Ölgehalts wird das Alkydharz auch als mittelöliges oder mittelfettes Alkydharz bezeichnet.

- 15 Die ungesättigten Fettsäurereste der Alkydharze (A) leiten sich ab von ungesättigten Fettsäuren, wie Lauroleinsäure (Dodecensäure), Myristoleinsäure (Tetradecensäure), Palmitoleinsäure (Hexadecensäure), Ölsäure (Octadecensäure), Gadoleinsäure (Eicosensäure), Erucasäure (Docosensäure), Ricinolsäure (12-Hydroxy-octadecensäure), Linolsäure
- 20 (Octadecensäure), Linolensäure (Octadecatriensäure), Elaeostearinsäure, Eicosapentensäure oder Docosahexaensäure, die in pflanzlichen und tierischen Ölen, wie Rizinusöl, dehydratisiertes Rizinusöl (Castor Oil), Kokosöl, Palmöl, Erdnussöl, Baumwollöl, Sojabohnenöl, Saffloröl, Sonnenblumenöl, OH-Sonnenblumenöl, Leinöl, erucareiches und
- 25 erucaarmes Rüböl, Holzöl, Oiticicaöl, Schmalz, Talk, Spermöl und Heringsöl, vorkommen bzw. sich hieraus gewinnen lassen.

Die ungesättigten Fettsäuren sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma UNIQEMA unter den Marken Prifac ® oder

30 Dedico ®, der Firma Henkel unter der Marke Isomerginsäure ® oder der Firma Akzo unter der Marke Nouracid ® vertrieben.

Der Gehalt an Fettsäureresten (Öllange) und an Fettsäureresten mit konjugierten Doppelbindungen kann vom Fachmann leicht über die Menge an Fettsäuren insgesamt und über das Verhältnis von olefinisch ungesättigten Fettsäuren ohne konjugierte Doppelbindungen zu olefinisch ungesättigten Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen eingestellt werden.

Bekanntermaßen werden die Alkydharze (A) aus Polyolen und mehrwertigen Carbonsäuren und den vorstehend genannten, oxidativ trocknenden Fettsäuren hergestellt.

Beispiele geeigneter mehrwertiger Alkohol sind Glyzerin, Pentaerythrit, Trimethylolethan und Trimethylolpropan.

Beispiele geeigneter mehrwertiger Carbonsäuren sind Tetra- und Hexahydrophthalsäure, Methyladipic Acid, Methylendimethylen- und 3,6-Endomethylenetetrahydrophthalsäure sowie die entsprechenden Anhydride dieser Säuren.

Die Alkydharze (A) können auch mit mindestens einer Modifizierungskomponente, wie Öle, Naturharze, Phenolharze, Acrylatharze, Styrol, Epoxidharze, Siliconharze oder Isocyanate, modifiziert sein.

Die Alkydharze (A) sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise unter der Marke Alkydal ® R 35 von der Firma Bayer AG, Italkyd ® R35 von der Firma Multi Resin vertrieben. Vorzugsweise sind die Alkydharze (A) im vorstehend beschriebenen Sinne lösemittelfrei bzw. beispielsweise werden durch Destillation von organischen Lösemitteln befreit.

Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe enthalten die vorstehend beschriebenen Reaktivverdünner (A), die Oligomeren und Polymeren (A) und die Alkydharze (A).

5

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält mindestens einen, insbesondere einen, sauren Ester von Polyphosphorsäure und mindestens einer Verbindung (b 1), enthaltend mindestens eine, insbesondere eine, Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe. Beispiele geeigneter, mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Gruppen sind die vorstehend beschriebenen. Der Gehalt der Polyphosphorsäure an Diphosphorpentoxid kann breit variieren; vorzugsweise liegt er bei 60 bis 95, bevorzugt 70 bis 95 und insbesondere 70 bis 90 Gew.-%.

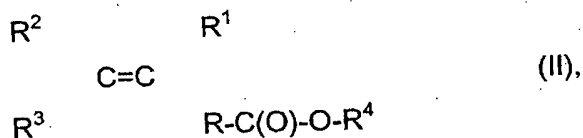
15

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält des Weiteren mindestens einen, insbesondere einen, sauren Ester von Monophosphorsäure und mindestens einer Verbindung (c 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe. Beispiele geeigneter, mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Gruppen sind die vorstehend beschriebenen.

20

Gut geeignete Verbindungen (b 1) und (c 1) werden aus der Gruppe, bestehend aus Carbonsäureester der allgemeinen Formel II:

25



worin die Variablen R , R^1 , R^2 und R^3 die vorstehend angegebene Bedeutung haben und die Variable R^4 für einen hydroxylgruppenhaltigen, einbindigen organischen Rest steht;

5 ausgewählt.

Vorzugsweise enthält der einbindige organische Rest R^4 mindestens einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenhaltigen Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten, oder er
10 besteht hieraus. Bevorzugt werden Alkylreste R^4 eingesetzt. Besonders bevorzugt ist der hydroxylgruppenhaltige Alkylrest R^4 ein Hydroxyethylrest, ein 2- oder 3-Hydroxypropylrest, ein 4-Hydroxybutylrest oder ein omega-Hydroxyoligocaprolactylrest.

15 Beispiele besonders gut geeigneter Verbindungen (b 1) sind 4-Hydroxybutylacrylat und Oligocaprolactonmonoacrylat, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 250 bis 500. Beispiele besonders gut geeigneter Ester (B) der Polyphosphorsäure sind 4-Acryloylbut-1-yl-polyphosphat und omega-Acryloyl-oligocaprolacton-1-yl-
20 polyphosphat.

Beispiele besonders gut geeigneter Verbindungen (c 1) sind Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat. Beispiele besonders gut geeigneter Ester (C) der Monophosphorsäure sind 2-
25 Methacryloyl-1-yl-phosphat und 3-Methacryloylprop-1-yl-phosphat. Die Ester (C) sind handelsübliche Produkte die unter der Marke Sipomer® von der Firma Rhodia als Netzmittel oder Emulgatoren vertrieben werden.

Nicht zuletzt enthält der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff
30 mindestens ein, insbesondere einen, saures, korrosionshemmendes Pigment auf der Basis von Polyphosphorsäure. Vorzugsweise werden

Aluminium- und Zinkpolyphosphate verwendet. Aluminiumpolyphosphate sind übliche und bekannte Produkte und werden beispielsweise unter der Marke Targon ® HS von BK Giulini vertrieben. Zinkpolyphosphate sind aus Polyphosphorsäure und Zinkoxid erhältlich. Vorzugsweise werden sie
5 als wässrige Suspension eingesetzt.

Darüber hinaus kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff noch mindestens einen Zusatzstoff (E), insbesondere mindestens zwei Zusatzstoffe (E), in wirksamen Mengen enthalten.

10 Vorzugsweise wird Zusatzstoff (E) aus der Gruppe, bestehend aus Polyphosphorsäure, Trockenstoffen, von den Pigmenten (D) verschiedenen, organischen und anorganischen, farbigen und unbunten, optisch effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden
15 und fluoreszierenden Pigmenten, transparenten und opaken, organischen und anorganischen Füllstoffen, Nanopartikeln, Antiabsetzmitteln, von den Bestandteilen (A) verschiedenen, oligomeren und polymeren Bindemitteln, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Photoinitiatoren, Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren,
20 Entschäumen, von den Bestandteilen (C) verschiedenen Emulgatoren und Netzmitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, Filmbildehilfsmitteln, rheologiesteuernenden Additiven und Flammenschutzmitteln; ausgewählt.

Besonders vorteilhafte Beschichtungsstoffe enthalten Polyphosphorsäure,
25 Trockenstoffe, Photoinitiatoren, Nanopartikel, wie Aerosile, als Antiabsetzmittel und von den Bestandteilen (C) verschiedenen Emulgatoren und Netzmitteln.

Der Gehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs an den
30 vorstehend beschriebenen Bestandteilen kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls.

Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, bezogen auf den Festkörper, d. h. die Summe der Bestandteile, die die aus dem Beschichtungsstoff hergestellten Beschichtungen aufbauen, 1 bis 10, 5 bevorzugt 1,5 bis 8 insbesondere 2 bis 6 Gew.-% an organisch gebundenem Diphosphorpentoxid. Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, bezogen auf den Festkörper 5 bis 30, bevorzugt 8 bis 25 und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% an organisch gebundenem Diphosphorpentoxid.

10

Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, jeweils bezogen auf seine Gesamtmenge, bei 70 bis 99, bevorzugt 75 bis 95 und insbesondere 70 bis 95 Gew.-%. Vorzugsweise liegt der Wassergehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, jeweils bezogen auf seine Gesamtmenge, bei 1 bis 15 30, bevorzugt 5 bis 25 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

Vorzugsweise liegt das Mengenverhältnis von Pigment (D) zu Bestandteil (A) bei $(D) : (A) = 1 : 0,5$ bis $1 : 10$, bevorzugt $1 : 1$ bis $1 : 8$ und 20 insbesondere $1 : 1,5$ bis $1 : 6$.

Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe enthalten, jeweils bezogen auf ihre Festkörper,

- 25 - vorzugsweise 5 bis 35, bevorzugt 6 bis 30 und insbesondere 7 bis 25 Gew.-% eines Alkydharzes (A),
- vorzugsweise 5 bis 35, bevorzugt 6 bis 30 und insbesondere 7 bis 25 Gew.-% eines Oligourethans (A),

30

- vorzugsweise 15 bis 40, bevorzugt 70 bis 35 insbesondere 20 bis 30 Gew.-% eines Gemischs von Reaktivverdünnern (A), vorzugsweise bestehend aus Isobornylacrylat, Dicyclopentenylloxyethylacrylat, N-(2-Methacryloyl-1-yl)ethylenharnstoff, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Ethylenglykoldiacrylat und Diethylenglykoldiacrylat, 5
- vorzugsweise 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 8 und insbesondere 3 bis 7 Gew.-% eines Esters (B), 10
- vorzugsweise 0,1 bis 3, bevorzugt 0,2 bis 2 insbesondere 0,3 bis 1,5 Gew.-% eines Esters (C),
- 15 - vorzugsweise 5 bis 40, bevorzugt 6 bis 35 und insbesondere 7 bis 30 Gew.-% eines Pigments (D),
- vorzugsweise 0,1 bis 3, bevorzugt 0,2 bis 2 insbesondere 0,3 bis 1,5 Gew.-% eines von (C) verschiedenen Netzmittels (E), 20
- vorzugsweise 0,01 bis 1, bevorzugt 0,02 bis 0,8 und insbesondere 0,03 bis 0,7 Gew.-% Nanopartikel (E),
- vorzugsweise 1 bis 10, bevorzugt 1,5 bis 9 besonderer 2 bis 8 Gew.-% Polyphosphorsäure (E), 25
- vorzugsweise 1 bis 10, bevorzugt 1,5 bis 9 und insbesondere 2 bis 8 Gew.-% eines Photoinitiators (E) und
- 30 - vorzugsweise 0,1 bis 3, bevorzugt 0,2 bis 2,5 und insbesondere 0,3 bis 2 Gew.-% eines Trockenstoffs (E).

Die Herstellung der Komponenten (I) und (II) erfolgt vorzugsweise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Knet-
5 Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Mikromischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer. Vorzugsweise wird hierbei unter Ausschluss von Licht einer Wellenlänge $\lambda < 550$ nm oder unter völligem Ausschluss von Licht gearbeitet, um eine vorzeitige Vernetzung der Komponente (I) und
10 gegebenenfalls einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Komponente (II) zu verhindern.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs erfolgt vorzugsweise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen
15 Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Knet-
Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Mikromischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer. Vorzugsweise wird hierbei unter Ausschluss von Licht einer Wellenlänge $\lambda < 550$ nm oder
20 unter völligem Ausschluss von Licht gearbeitet, um eine vorzeitige Vernetzung zu verhindern.

Für den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff ist es von Vorteil, wenn er nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird. Bei dem
25 erfindungsgemäßen Verfahren wird

(1) mindestens ein Pigment (D) mit einem Teil von mindestens einem Ester (B), mindestens einem Ester (C), Wasser sowie einem Teil des Bestandteils oder der Bestandteile (A) vermischt und die
30 resultierenden Mischung auf einem Mahlaggregat gemahlen, wodurch eine Pigmentanreicherung (1) resultiert, und

(2) ein weiterer Teil des Bestandteils oder der Bestandteile (A) sowie ein weiterer Teil von mindestens einem Ester (C) miteinander vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, wodurch
5 die Komplettiermischung (2) resultiert,

(3) wonach man die Pigmentanreibung (1) und die Komplettiermischung (2) miteinander vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, wodurch der
10 Beschichtungsstoff (3) resultiert.

Für das Vermischen und Homogenisieren können die vorstehend beschriebenen Mischaggregate verwendet werden. Vorzugsweise wird die Pigmentanreibung (1) bis zu einer Hegman-Feinheit von 1 bis 10,
15 bevorzugt 1,5 bis 8 und insbesondere 2 bis 4 µm gemahlen. Dabei können die üblichen und bekannten Mahlaggregate, wie Perlmühlen und Rührwerksmühlen, angewandt werden.

Vorzugsweise werden die Pigmentanreibung (1) und die
20 Komplettiermischung (2) in einem Mengenverhältnis von (1) : (2) = 3 : 1 bis 0,33 : 1, bevorzugt 2,5 : 1 bis 1 : 1 und insbesondere 2 : 1 bis 1,2 : 1 miteinander vermischt.

Vorzugsweise werden zur Herstellung der Pigmentanreibung (1) als
25 Bestandteile (A) mindestens eines der vorstehend beschriebenen Alkydharze und mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, der vorstehend beschriebenen, niedermolekularen, organischen Verbindungen verwendet.

30 Vorzugsweise werden zur Herstellung der Komplettiermischung (2) als Bestandteile (A) mindestens eines der vorstehend beschriebenen

Alkydharze, mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, der vorstehend beschriebenen niedermolekularen, organischen Verbindungen und mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen oligomeren oder polymeren, organischen Verbindungen verwendet.

5

Des Weiteren kann zur Herstellung der Pigmentanreicherung (1) und der Komplettiermischung (2) mindestens einer der vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe (E) verwendet werden. Vorzugsweise werden zur Herstellung der Pigmentanreicherung (1) als Zusatzstoffe (E) mindestens ein,
10 insbesondere ein, vom Ester (C) verschiedener Emulgator oder mindestens ein, insbesondere ein, von (C) verschiedenes Netzmittel sowie mindestens eine, insbesondere eine, Art von Nanopartikeln verwendet. Bevorzugt werden zur Herstellung der Komplettiermischung (2) als Zusatzstoffe (E) Polyphosphorsäure, mindestens ein, insbesondere ein,
15 Photoinitiator und mindestens ein, insbesondere ein, Trockenstoff verwendet.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Bestandteile (A) bis (E) vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, dass die vorstehend
20 beschriebenen bevorzugten Mengenverhältnisse der Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs resultieren.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind hervorragend für die Herstellung von Beschichtungen aller Art geeignet. Insbesondere sind sie
25 als Coil-Coating-Lacke geeignet. Außerdem eignen sie sich hervorragend für die Herstellung von Beschichtungen auf allen Gebrauchsmetallen, insbesondere auf blankem Stahl, galvanisiertem, elektroverzinktem und phosphatiertem Stahl, Zink und Aluminium, auf Beschichtungen, insbesondere Primerlackierungen, und auf SMC (Sheet Moulded
30 Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds). Die erfindungsgemäßen Beschichtungen sind dabei hervorragend als

Klarlackierungen, Decklackierungen, temporäre oder permanente Schutzschichten, Primerlackierungen, Versiegelungen und Antifingerabdruck-Lackierungen, insbesondere aber als Primerlackierungen, geeignet.

5

Überraschenderweise erfüllen die erfindungsgemäßen Lackierungen, insbesondere die erfindungsgemäßen Primerlackierungen, auch auf nicht vorbehandelten Metalloberflächen, beispielsweise auf nicht vorbehandelten HDG (hot dipped galvanized)-Stahl, mindestens die

10 Anforderungen der Klasse IV der Spezifikation der Firma Usinor für Bauteile für die Außenanwendung insbesondere hinsichtlich der Haftung, der Flexibilität, der Härte, der Chemikalienbeständigkeit, der Zwischenschichthaftung und der Korrosionsschutzwirkung, in vollem Umfang.

15

Methodisch weist die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Generell empfiehlt es

20 sich, unter Ausschluss von aktinischer Strahlung zu arbeiten, um eine vorzeitige Vernetzung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe zu vermeiden. Nach der Applikation kann das in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff enthaltene Wasser in einfacher Weise verdampft werden, was auch als flash-off bezeichnet wird. Vorzugsweise geschieht

25 dies durch die kurzzeitige induktive Aufheizung der Metallsubstrate.

Für die Härtung der applizierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe mit aktinischer Strahlung kommen Strahlenquellen wie Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen oder Elektronenstrahlquellen in Betracht.

30 Weitere Beispiele geeigneter Verfahren und Vorrichtungen zur Härtung mit

aktinischer Strahlung werden in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 10, Zeile 31 bis Spalte 11, Zeile 22, von R. Stephen Davidson in »Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing«, Sita Technology Ltd., London, 1999, Chapter I, »An Overview«, Seite 16, Figure 10, oder von Dipl.-Ing. Peter Klamann in »eltosch System-Kompetenz, UV-Technik, Leitfaden für Anwender«, Seite 2, Oktober 1998, beschrieben.

Vorzugsweise wird bei der Bestrahlung eine Strahlendosis von 100 bis 6.000, vorzugsweise 200 bis 3.000, bevorzugt 300 bis 2.500 und besonders bevorzugt 500 bis 2.000 mJcm⁻² eingesetzt.

Dabei kann die Strahlenintensität breit variieren. Sie richtet sich insbesondere nach der Strahlendosis einerseits und der Bestrahlungsdauer andererseits. Die Bestrahlungsdauer richtet sich bei einer vorgegebenen Strahlendosis nach der Band- oder Vorschubgeschwindigkeit der Substrate in der Bestrahlungsanlage und umgekehrt. Vorzugsweise liegt die Strahlenintensität bei 1×10^0 bis 3×10^5 , bevorzugt 2×10^0 bis 2×10^5 , besonders bevorzugt 3×10^0 bis $2,5 \times 10^5$ und insbesondere 5×10^0 bis 2×10^5 Wm⁻².

Es ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, dass die Strahlenhärtung durch die oxidative Härtung an der Luft unterstützt werden kann. Es ist noch ein weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, dass er auch nur partiell gehärtet und in diesem Zustand mit mindestens einem weiteren, insbesondere mit einem mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff, überlackiert werden kann, wonach man alle applizierten Schichten gemeinsam mit aktinischer Strahlung härtet. Hierdurch werden die Prozesszeiten weiter verkürzt, und die

Zwischenschichthaftung wird weiter verbessert. Insgesamt ist es aufgrund der Verwendung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs nicht mehr notwendig, beim Coil-Coating-Verfahren die Metallfolien auf PMT von 240 °C und mehr zu erhitzen. Es erübrigt sich auch das Absaugen und Entsorgen flüchtiger organischer Verbindungen, sodass der apparative, sicherheitstechnische und energetische Aufwand signifikant reduziert werden kann.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungen sind hochflexibel, ohne Beschädigung sehr stark verformbar, chemikalienbeständig, witterungsbeständig, schwitzwasser- und salzwasserbeständig sowie von hoher Haftung zu den Substraten und anderen Beschichtungen. Bei alledem vermitteln sie noch einen hervorragenden optischen Eindruck.

15 Beispiele

Beispiel 1

Die Herstellung des Beschichtungsstoffs 1

20 Für die Herstellung des Beschichtungsstoffs 1 wurde zunächst eine Mischung aus 18,9 Gewichtsteilen eines Alkydharz einer Öllänge von 28%, eines massenmittleren Molekulargewichts von 10.000 bis 12.000 Dalton und einer Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts < 5 auf Basis von Hexahydrophthalsäure und modifiziertem Sonnenblumenöl FA mit einem Anteil an konjugierten Doppelbindungen von 48 bis 62 Equ.-%, bezogen auf die Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen (Edenor ® 6010 der Firma Henkel), 12,6 Gewichtsteilen Isobornylacrylat, 2 Gewichtsteilen Dicyclopentenylxyethylacrylat, 9 Gewichtsteilen eines Polyphosphorsäureesters von 4-Hydroxybutylacrylat (hergestellt durch die Umsetzung von 80 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 20

Gewichtsteilen Polyphosphorsäure eines Gehalts an Diphosphorpentoxid von 84 Gew.-%; Überschuss an 4-Hydroxybutylacrylat: 20 Gew.-%), 17,5 Gewichtsteilen deionisiertes Wasser, 7 Gewichtsteilen Laromer ® PE 55 WN (Monomergemisch aus Trimethylolpropantriacylat, 5 Ethylenglykoldiacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat und Diethylenglykoldiacrylat, 50-prozentig in Wasser, Firma BASF Aktiengesellschaft), 1,5 Gewichtsteilen Rheolate ® 2001 (handelsübliches Netzmittel der Firma Elementis), 2 Gewichtsteilen 3-Methacryloylprop-1-yl-phosphat (Sipomer ® DV 6661, handelsübliches Netzmittel der Firma Rhodia) und Aerosil ® 200 10 (handelsübliches Antiabsetzmittel der Firma Degussa) hergestellt. Die Mischung wurde in einem Ultraturrax während 20 Minuten bei einer Drehzahl von 1.800 homogenisiert.

Der Mischung wurden 30 Gewichtsteile eines Aluminiumpolyphosphats 15 (Targon ® HS der Firma BK Giulini) zugesetzt. Die resultierende Pigmentanreibung wurde in einer Perlmühle auf eine Hegman-Feinheit von 2 bis 4 µm gemahlen.

Parallel dazu wurde eine Komplettiermischung aus 7,2 Gewichtsteilen des 20 oben beschriebenen Alkydharzes, 4,8 Gewichtsteilen Isobornylacrylat, 35 Gewichtsteilen des oben beschriebenen Polyphosphorsäureesters von 4-Hydroxybutylacrylat, 5,5 Gewichtsteilen Polyphosphorsäure (Gehalt an Diphosphorpentoxid: 84 Gew.-%), 28 Gewichtsteilen eines Oligourethans, hergestellt aus einem modifizierten Polyisocyanat-Präpolymer auf 25 Diphenylmethandiisocyanat-Basis (Desmodur ® 2010 der Firma Bayer AG) und 4-Hydroxybutylacrylat, 12 Gewichtsteilen Dicyclopentenylloxyethylacrylat, 5,5 Gewichtsteilen Irgacure ® 184 (handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba Specialty Chemicals), 1,25 Gewichtsteilen Kobaltoctoat und 2,5 Gewichtsteilen N-(2-Methacryloyl-eth- 30 1-yl)ethylenharnstoff hergestellt.

62,5 Gewichtsteile der Pigmentanreicherung wurde mit 37,5 Gewichtsteilen der Komplettiermischung vermischt, wonach man den resultierenden Beschichtungsstoff 1 homogenisierte.

- 5 Der Beschichtungsstoff 1 wies einen Festkörpergehalt von 85 Gew.-%, ein Pigment/Bindemittel-Verhältnis von 1 : 3, einen pH-Wert von 3, organisch gebundenes Diphosphorpentoxid in einer Menge von 4 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, und anorganisch gebundenes Diphosphorpentoxid in einer Menge von 17 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, auf. Der
- 10 Beschichtungsstoff 1 war unter Ausschluss von aktinischer Strahlung mindestens einen Monat lang völlig lagerstabil. Er war hervorragend für die Herstellung von Primerlackierungen geeignet.

Beispiel 2

15

Die Herstellung des Beschichtungsstoffs 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, dass

- 20 - an Stelle von 17,5 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser 9 Gewichtsteile und

- an Stelle von 30 Gewichtsteilen Aluminiumpolyphosphat 40 Gewichtsteile Zinkpolyphosphat (75 Gew.-% in Wasser)

25

verwendet wurden.

- Der Beschichtungsstoff 2 wies ebenfalls einen Festkörpergehalt von 85 Gew.-%, ein Pigment/Bindemittel-Verhältnis von 1 : 3, einen pH-Wert von
- 30 3, organisch gebundenes Diphosphorpentoxid in einer Menge von 4 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, und anorganisch gebundenes

Diphosphorpentoxid in einer Menge von 17 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, auf. Der Beschichtungsstoff 2 war unter Ausschluss von aktinischer Strahlung mindestens einen Monat lang völlig lagerstabil. Er war hervorragend für die Herstellung von Primerlackierungen geeignet.

5

Beispiele 3 bis 8

Die Herstellung von Primerlackierungen mit Hilfe des Beschichtungsstoffs 1 gem. Beispiel 1

10

Als Substrate wurden nicht vorbehandelten Stahlbleche aus HDG(hot dipped galvanized)-Stahl der Firma Chemetall verwendet.

Bei Beispiel 3 wurde der Beschichtungsstoff 1 in einer Schichtdicke von 4 bis 6 μm aufgetragen. Das darin enthaltene Wasser wurde während einer Minute bei 80 °C verdampft. Die resultierende Schicht wurde mit UV-Strahlung einer Dosis von 1.000 mJcm^{-2} gehärtet.

Bei Beispiel 4 wurde der Beschichtungsstoff 1 in einer Schichtdicke von 1 bis 2 μm aufgetragen. Das darin enthaltene Wasser wurde während einer Minute bei 80 °C verdampft. Die resultierende Schicht wurde mit UV-Strahlung einer Dosis von 300 mJcm^{-2} partiell gehärtet. Die partiell gehärtete Schicht wurde mit dem Beschichtungsstoff 1 in einer Schichtdicke von 4 bis 6 μm beschichtet. Das darin enthaltene Wasser wurde ebenfalls während einer Minute bei 80 °C verdampft. Anschließend wurden die beiden Schichten mit UV-Strahlung einer Dosis von 1.000 mJcm^{-2} vollständig gehärtet.

Bei Beispiel 5 wurde der Beschichtungsstoff 1 in einer Schichtdicke von 1 bis 2 μm aufgetragen. Das darin enthaltene Wasser wurde während einer Minute bei 80 °C verdampft. Die resultierende Schicht wurde mit UV-

Strahlung einer Dosis von 300 mJcm^{-2} partiell gehärtet. Die partiell gehärtete Schicht wurde mit einem handelsüblichen, lösemittelfreien, UV-härtbaren Klarlack der Reihe CD 97 der Firma BASF Coatings AG mit einer Schichtdicke von 4 bis $5 \mu\text{m}$ beschichtet. Anschließend wurden die
5 beiden Schichten mit UV-Strahlung einer Dosis von 1.000 mJcm^{-2} vollständig gehärtet.

Alle Beschichtungen der Beispiele 3 bis 5 wiesen einen hervorragenden optischen Gesamteindruck auf.

10

Für die Beispiele 6 bis 8 wurden die Beschichtungen der Beispiele 3 bis 5 mit einem handelsüblichen, lösemittelhaltigen Coil-Coating-Decklack der Reihe CD 27 der Firma BASF Coatings AG beschichtet. Die Decklackschichten wurden thermisch gehärtet.

15

Die beschichteten Probetafeln der Beispiele 3 bis 8 wurden angeritzt und dem Salzsprühtest unterworfen. Die Probetafeln der Beispiele 3 bis 5 zeigten nach 168 Stunden noch keinerlei nachteilige Veränderungen, wie Weisskorrosion oder Delamination. Die Probetafeln der Beispiele 6 bis 8
20 zeigten nach 504 Stunden auch noch keine nachteiligen Veränderungen, wie Weisskorrosion oder Delamination. Dies untermauerte, dass die Primerlackierungen eine hervorragende Korrosionsschutzwirkung aufwiesen.

25 Alle Beschichtungen der Beispiele 3 bis 7 konnten problemlos und ohne Beschädigung verformt werden (T-Bend-Test: T1-1,5). Die Verformbarkeit der Beschichtung des Beispiels 8 war noch besser (T-Bend-Test: T0-0,5).

Die Beschichtungen der Beispiele 3 bis 7 erfüllten die Anforderungen der
30 Klasse IV der Spezifikation der Firma Usinor für Bauteile für die

Außenanwendung; die Beschichtung des Beispiels 8 erfüllte sogar die Anforderungen der Klasse VI Spezifikation.

Beispiele 9 bis 14

5

Die Herstellung von Primerlackierungen mit Hilfe des Beschichtungsstoffs 2 gem. Beispiel 2

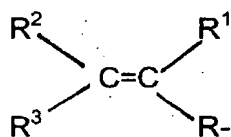
- Für die Beispiele 9 bis 14 wurden die Beispiele 3 bis 8 wiederholt, mit dem
- 10 Unterschied, dass an Stelle des Beschichtungsstoffs 1 gem. Beispiel 1 der Beschichtungsstoff 2 gem. Beispiel 2 verwendet wurde. Es wurden die gleichen hervorragenden Ergebnisse wie bei den Beispielen 3 bis 8 erhalten.

Patentansprüche

1. Mit aktinischer Strahlung härtpbarer, von organischen Lösemitteln im wesentlichen oder völlig freier, flüssiger Beschichtungsstoff in Form einer Wasser-in-Öl-Dispersion und eines pH-Werts < 5, enthaltend
 - (A) mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus niedermolekularen, oligomeren und polymeren organischen Verbindungen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe enthalten, sowie luft- und oxidativ trocknenden Alkydharzen,
 - (B) mindestens einen sauren Ester von Polyphosphorsäure und mindestens einer Verbindung (b 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe,
 - (C) mindestens einen sauren Ester von Monophosphorsäure und mindestens einer Verbindung (c 1), enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, und
 - (D) mindestens ein saures, korrosionshemmendes Pigment auf der Basis von Polyphosphorsäure.
2. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er, bezogen auf den Festkörper, 1 bis 10 Gew.-% an organisch gebundenem P_2O_5 enthält.

3. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er, bezogen auf den Festkörper, 5 bis 30 Gew.-% an anorganisch gebundenem P_2O_5 enthält.
- 5 4. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis von Pigment (D) zu Bestandteil (A) bei 1 : 0,5 bis 1 : 10 liegt.
- 5 5. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Festkörpergehalt von 70 bis 99 Gew.-% hat.
- 10 6. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment (D) aus der Gruppe, bestehend aus saueren Aluminium- und Zinkpolyphosphaten, ausgewählt wird.
- 15 7. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die niedermolekulare, organische Verbindung (A) ein Reaktivverdünner ist.
- 20 8. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die oligomere oder polymere Verbindung (A) ein Oligo- oder Polyurethan ist.
- 25 9. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das luft- und oxidativ trocknende Alkydharz (A) eine Öllänge von 20 bis 60%, bezogen auf das Alkydharz (A), hat, wobei 45 bis 65 Equ.-% der in den ungesättigten Fettsäureresten vorhandenen olefinisch ungesättigten
- 30 Doppelbindungen konjugiert sind,

10. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthält.
- 5 11. Beschichtungsstoff nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die aktinische Strahlung elektromagnetische Strahlung oder Korpuskularstrahlung ist.
- 10 12. Beschichtungsstoff nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die elektromagnetische Strahlung nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung und Gammastrahlung und die Korpuskularstrahlung Elektronenstrahlung, Protonenstrahlung, Alphastrahlung, Betastrahlung und Neutronenstrahlung umfasst.
- 15 13. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und/oder -Dreifachbindung ist.
- 20 14. Beschichtungsstoff nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ist.
- 25 15. Beschichtungsstoff nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung in Gruppen der allgemeinen Formel I:
- 30



(I),

5 worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung zum
Kohlenstoffatom einer Carbonyloxygruppe und
zweibindiger organischer Rest; und

10

R¹, R²
und R³ Wasserstoffatom und organischer Rest;

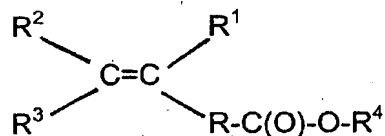
15

wobei mindestens zwei der Reste R, R¹, R² und R³ cyclisch
miteinander verknüpft sein können;

enthalten ist.

20

16. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch
gekennzeichnet, dass die Verbindungen (b 1) und (c 1) aus der
Gruppe, bestehend aus Carbonsäureestern der allgemeinen
Formel II:



(II),

25

30

worin die Variablen R, R¹, R² und R³ die vorstehend angegebene
Bedeutung haben und die Variable R⁴ für einen
hydroxylgruppenhaltigen, einbindigen organischen Rest steht;

ausgewählt werden.

17. Polyester nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der einbindige organische Rest R^4 mindestens einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydroxylgruppenhaltigen Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten, enthält oder hieraus besteht.
5
18. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe eine (Meth)Acrylatgruppe ist.
10
19. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen (b 1) und (c 1) aus der Gruppe der Hydroxyalkyl(meth)acrylate ausgewählt werden.
15
20. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens einen Zusatzstoff (E) enthält.
21. Beschichtungsstoff nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff (E) aus der Gruppe, bestehend aus Polyphosphorsäure, Trockenstoffen, von den Pigmenten (D) verschiedenen, organischen und anorganischen, farbigen und unbunten, optisch effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden und fluoreszierenden Pigmenten, transparenten und opaken, organischen und anorganischen Füllstoffen, Nanopartikeln, von den Bestandteilen (A) verschiedenen, oligomeren und polymeren Bindemitteln, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Photoinitiatoren, Entlüftungsmittel, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, 25
Entschäumern, von den Bestandteilen (C) verschiedenen Emulgatoren und Netzmitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, 30

Filmbildehilfsmitteln, rheologiesteuernenden Additiven und Flammenschutzmitteln, ausgewählt wird.

22. Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungsstoffs gemäß einem
5 der Ansprüche 1 bis 21 durch Vermischen seiner Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden Mischung, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (1) mindestens ein Pigment (D) mit einem Teil von mindestens
10 einem Ester (B), mindestens einem Ester (C), Wasser sowie einem Teil des Bestandteils oder der Bestandteile (A) vermischt und die resultierende Mischung auf einem Mahlaggregat gemahlen, wodurch eine Pigmentanreibung (1) resultiert,
- (2) einen weiteren Teil des Bestandteils oder der Bestandteile
15 (A) sowie einen weiteren Teil von mindestens einem Ester (C) miteinander vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, wodurch die Komplettiermischung (2) resultiert, und
- (3) wonach man die Pigmentanreibung (1) und die
20 Komplettiermischung (2) miteinander vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, wodurch der Beschichtungsstoff (3) resultiert.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass man
25 die Pigmentanreibung (1) und die Komplettiermischung (2) in einem Mengenverhältnis von $(1) : (2) = 3 : 1$ bis $0,33 : 1$ miteinander vermischt.
- 30

24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung der Pigmentanreicherung (1) als Bestandteile (A) mindestens ein Alkydharz und mindestens eine niedermolekulare, organische Verbindung verwendet.
- 5
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung der Komplettiermischung (2) als Bestandteile (A) mindestens ein Alkydharz, mindestens eine niedermolekulare, organische
- 10 Verbindung und mindestens eine oligomere oder polymere, organische Verbindung verwendet.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung der Pigmentanreicherung (1) und der Komplettiermischung (2) mindestens einen Zusatzstoff
- 15 (E) verwendet.
27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung der Pigmentanreicherung (1) als Zusatzstoffe (E) mindestens einen vom Ester (C) verschiedenen Emulgator oder ein
- 20 von (C) verschiedenes Netzmittel sowie mindestens eine Art von Nanopartikeln verwendet.
28. Verfahren nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung der Komplettiermischung (2) als Zusatzstoffe (E) Polyphosphorsäure, mindestens einen Photoinitiator und mindestens einen Trockenstoff verwendet.
- 25
29. Verwendung des Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche
- 30 1 bis 21 oder des mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der

Ansprüche 22 bis 28 hergestellten Beschichtungsstoffs zur Herstellung Coil-Coatings.

30. Verwendung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die
5 Coil-Coatings hauffeste, korrosionshemmende Primerschichten
sind.

Zusammenfassung

Mit aktinischer Strahlung härtpbarer, von organischen Lösemitteln im wesentlichen oder völlig freier, flüssiger Beschichtungsstoff in Form einer

5 Wasser-in-Öl-Dispersion und eines pH-Werts < 5, enthaltend

(A) mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus niedermolekularen, oligomeren und polymeren organischen Verbindungen, die mindestens eine mit aktinischer
10 Strahlung aktivierbare Gruppe enthalten, sowie luft- und oxidativ trocknenden Alkydharzen,

(B) mindestens einen sauren Ester von Polyphosphorsäure und mindestens einer Verbindung (b 1), enthaltend mindestens eine
15 Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe,

(C) mindestens einen sauren Ester von Monophosphorsäure und mindestens einer Verbindung (c 1), enthaltend mindestens eine
20 Hydroxylgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe, und

(D) mindestens ein saures, korrosionshemmendes Pigment auf der Basis von Polyphosphorsäure;

25

Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Coil-Coating-Primer.

30